UNIV... LIBRARY
SEP 29 '60

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 171 August 1960 Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Chemischen Laboratorium der Osaka Universität, Osaka (Japan)

Naoyasu Sata und *Yukio Harisaki*, Über Koaleszenzerscheinung grober Tropfensysteme (mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) 101

From the Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., (U.S.A.)

John D. Ferry and *Robert A. Stratton*, The Free Volume Interpretation of the Dependence of Viscosities and Viscoelastic Relaxation Times on Concentration, Pressure, and Tensile Strain (with 1 figure and 1 table) 107

From the Institute of General Chemistry, Department of Technical Physics Warszawa 27 (Poland) and the Synthetic Fibres Factory, Physico-Chemical Laboratory Gorzow Wlkp. (Poland)

Andrzej Ziabicki and *Krystyna Kędzierska*, Mechanical Aspects of Fibre Spinning Process in Molten Polymers. Part II. Stream Broadening After the Exit from the Channel of Spinneret (with 11 figures in 22 details and 5 tables) 111

Aus dem Labor für Hochpolymere, Universität Marburg/Lahn

F. H. Müller und *H. Martin*, Neue Einblicke in den Ablauf der Kristallisation von Polymeren. Spezifische Wärme von Polyisocyanat-Kautschuk (mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen) 119

Aus dem Laboratorium der Membranfiltergesellschaft GmbH, Göttingen und dem Institut für Mikrobiologie der Universität Göttingen

K. H. Maier und *E. A. Scheuermann*, Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen (mit 24, darunter 7 farbigen, Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) . . . 122

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 56 (darunter 7 farbigen) Abbildungen in 75 Einzeldarstellungen und 26 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Leendert de Witte (Canoga Park, Calif., USA), Electrochemical Potentials and Surface Equilibria 135

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

D. Mackay and *P. Meares*, Ion-Exchange Across a Cationic Membrane in Dilute Solutions (with 1 figure and 3 tables) 139

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Yōichi Ishida, Studies on Dielectric Properties of Polyoxymethylene (Derlin) (with 2 figures and 1 table) 149

K. H. Lüdde (Weimar), Dielektrische Messungen an pharmazeutischen Zubereitungen (mit 1 Abbildung und 4 Tabellen) 150

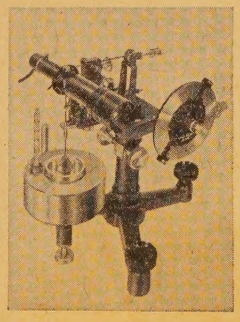
Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

F. H. Müller und *Ad. Engelter*, Über den Einfluß der Lagerung auf die Innere Energie von kaltverstrecktem Polyvinylchlorid (mit 1 Abbildung) 152

Buchbesprechungen 153

Zur Besprechung eingegangene Bücher 155

Referate 156



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte de Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 131, 134, 135, 137, 140, 145, evtl. auch Einzelhefte dieser Bände erwünscht.

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Physik-Verlages, Mosbach/Baden,** bei.
Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 171 August 1960 Heft 2

Aus dem Chemischen Laboratorium der Osaka-Universität, Osaka (Japan)

Über Koaleszenzerscheinungen grober Tropfensysteme

Von Naoyasu Sata und Yukio Harisaki

Mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 28. März 1960)

1. Einleitung

An Emulsionen, als einem der wichtigsten kolloiddisperser Systeme, wurden schon viele Untersuchungen in kolloidwissenschaftlicher sowie praktischer Hinsicht durchgeführt (1). Da aber die als Emulgatoren oder Stabilisatoren angewendeten Seifen, oxydierten Öle und hochmolekularen Natursubstanzen [Eiweißstoffe, Gelatine, Stärke, Saponin usw. (2)] nicht nur hinsichtlich ihrer chemischen Strukturen ganz klar sind, sondern meist nicht in chemisch reinem Zustand vorliegen, lassen sich die damit erhaltenen Resultate schwer reproduzieren und eindeutig systematisieren.

Wir haben kritische Emulsionen mit drei flüssigen Komponenten (Wasser-Benzol-Alkohol usw.) untersucht, aus denen sich jedoch nicht deutlich der Stabilisierungsmechanismus ableiten ließ (3). Während und nach dem Kriege wurden bemerkenswerte Fortschritte im Bereich der oberflächenaktiven Substanzen (abgekürzt OAS) sowohl theoretisch als auch praktisch erzielt, aus denen man sehr viel über Emulsionsstabilisatoren auswählen kann. Andererseits haben wir gefunden, daß die Hochdruck-Düsenspritzmethode besonders geeignet zur Erforschung (4) der Emulgierung ist. Zur Ergänzung dieser Untersuchungen schien es notwendig, die folgenden elementaren Untersuchungen an groben Tropfensystemen auszuführen, um den Stabilisierungsmechanismus der Oberflächenfilme zu klären.

2. Die Untersuchung grober Tropfensysteme

Die Beständigkeit einer Emulsion wurde praktisch gemessen durch ihre Vernichtung, die bekanntlich in zwei Stufen verläuft, nämlich: Trennung von Dispersionsmittel und Tröpfchen durch Aufschwemmen oder Sedimentieren (Tropfentrennung) und Vereinigung in Kontakt kommender Tropfen (Koaleszenz). Wenn jeder Emulsionstropfen genügend stabilisiert ist, so daß sich berührende oder zusammenstoßende Tropfen nicht sofort koaleszieren, ist die Tropfentrennung einfach als umkehrbare Tropfensedimentation zu betrachten, wofür nur der Dichteunterschied zwischen der Tropfenflüssigkeit und dem Dispersionsmittel verantwortlich ist. Dann bleibt als Beständigkeitskriterium nur die Untersuchung der Beständigkeit der Oberflächenfilme einzelner Tropfen, nämlich die der Koaleszenzerscheinung, übrig.

Eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung wurde schon durchgeführt, und zwar an den Koaleszenzerscheinungen zwischen zwei Tropfen oder zwischen einem Tropfen und Flüssigkeitsgrenzfläche („Elementarmethode") (5). In diesen Versuchen ist die Koaleszenzstabilität, d. h. die Zeitdauer vom Kontakt bis zur Koaleszenz, meistens von der Ordnung von Sekunden und stark schwankend, so daß zur Analyse der Versuchsresultate statistische und Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen nötig waren.

Unser Versuch wurde zunächst so eingerichtet, daß eine beständige Emulsion von groben Tropfen entstand, so daß wir den Koaleszenzvorgang zweier Tropfen genauer verfolgen konnten.

3. Versuchsgegenstand und Methodik

Die in binären Systemen von Wasser und Öl im Gleichgewicht miteinander stehenden beiden flüssigen Phasen sind bekanntlich nicht reines Wasser und reines Öl, sondern Öl-gesättigtes Wasser und Wasser-gesättigtes Öl. Dann ist es klar, daß Grenzflächenerscheinungen wie Emulsionsbildung, Entstehung stabilisierender Grenzflächenfilme usw. durch gegenseitige Löslichkeit der Komponentenflüssigkeiten stark beeinflußt werden sollten.

Um Komplikationen aus diesen Ursachen zu vermeiden, haben wir nach Flüssigkeitspaaren möglichst kleiner gegenseitiger Löslichkeit gesucht. Nebenbei wurden auch Dichte und Viskosität, Faktoren, die für Emulsionsbeständigkeit und Emulsionstyp eine wichtige Rolle spielen (6), berücksichtigt.

So haben wir als Öl Dibutylphthalat (DBP), Dioctylphthalat (DOP), Tetralin (4-Hydronaphthalin) und ihre Mischungen ausgewählt.

Zuerst haben wir Öl-Wasser-Systeme vom Volumverhältnis 2 ccm/10 ccm; 6 ccm/6 ccm und 10 ccm/2 ccm in den Reagenzgläsern (Innendurchmesser 15 mm) vorbereitet. In einer oder auch beiden Flüssigkeiten wurden vorher verschiedene OAS als Stabilisator eingelöst. Die Reagenzgläser wurden dann zugeschmolzen und emulgiert. Um möglichst grobe Tropfensysteme zu erhalten, wurde die Emulgierung nicht durch Schütteln, sondern durch ruhiges Strömenlassen oder Umkehren ausgeführt, und es wurde nun die Beständigkeit

Tabelle 1
Versuchstemperatur 20° C

System-zeichen	Öl	Spezifisches Gewicht der Komponenten		Relative Viskosität	Grenzflächen-spannung gegen Wasser
		Öl	Wasser	(Wasser = 1)	(dyn/cm)
—	DOP	0,9858	0,9982	73,70	—
—	DBP	1,0437	0,9982	18,06	—
—	Tetralin	0,9648	0,9982	2,27	33,07
Gemisch A	DOP 25% DBP 75%	1,033	0,9982	24,46	22,32
Gemisch B	DOP 77,5% DBP 22,5%	1,0002	0,9982	51,83	25,22
Gemisch C	DBP 37,5% Tetralin 62,5%	0,9988	0,9982	3,98	26,20

Tabelle 2
Gegenseitige Löslichkeit in g/100 ccm bei 16° C

Wasser		Wasser		Wasser		Wasser	
100,00	0,015	100,00	0,008	100,00	0,06	100,00	0,05
0,04	100,00	0,005	100,00	0,002	100,00	0,004	100,00
Benzol		Tetralin		DBP		Gemisch C	

Tabelle 3

	Chemische Struktur	Löslichkeit in Wasser	Öl
Na-Dodecylsulfat	$Na-(CH_2)_{12}-HSO_4$	löslich	unlöslich
Rapisol 80 (Nippon Yusi Co)	$NaSO_3-\underset{H}{C}-COOC_8H_{17}$ $\quad\quad\quad

dem System C, d. h. dem Gemisch von DBP (37,5%) und Tetralin (62,5%) unter Anwendung von Emasol-4130 als Stabilisator, konnten wir dagegen ziemlich beständige Tropfensysteme erhalten. In diesem Fall waren es aber nur OW-Typen. Merkwürdigerweise konnten wir aber mit dem öllöslichen Mg-Oleat oder Pb-Stearat doch kein beständiges Tropfensystem vom WO-Typ erhalten. Es ist auch zu beachten, daß sehr beständige Systeme bis jetzt nur im OW-Typ erhältlich waren, unabhängig von der Löslichkeit der Stabilisatoren in Wasser oder in Öl. Es scheint, daß die allgemeine Erfahrung, daß wasserlösliche Stabilisatoren den OW-Typ und öllösliche den WO-Typ stabilisieren, für grobe Tropfensysteme nicht gilt.

b) *Über den Einfluß des Volumenverhältnisses* auf die Emulsionstypen: Aus dem Versuch a) haben wir gefunden, daß ein beständiges Tropfensystem nur unter eng begrenzten Bedingungen zu erhalten ist.

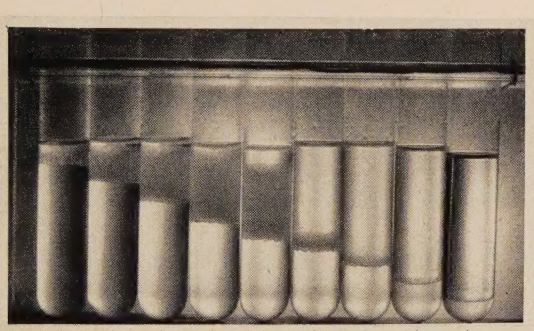


Abb. 1. Vgl. Text

Um genaue Grenzbedingungen festzustellen, haben wir dann den Einfluß des Volumenverhältnisses untersucht. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, findet vollkommene Emulgierung vom OW-Typ in der wässerigen Phase bis zum Volumenverhältnis 1:1 statt, und in Systemen vieler Öle ist die Emulsion sehr unbeständig, d. h. der WO-Typ kann nicht entstehen.

c) *Elementarversuch mit zwei 10 mm-Tropfen*: Durch den vorhergehenden Versuch haben wir gefunden, daß Tetralin und Gemisch C in wässeriger Lösung mit geeigneten Stabilisatoren ein beständiges grobes Tropfensystem ergibt. Um die Natur des stabilisierenden Oberflächenfilms dieser Öltropfen genauer zu untersuchen, haben wir weiter den Elementarversuch mit zwei 10 mm-Tropfen in Wasser mit besonderer Berücksichtigung der Alterung durchgeführt.

Die Versuchsmethodik ist folgende: Man füllt ein umgeformtes U-Rohr, wie Abb. 2, mit einer Stabilisatorlösung, in denen zwei

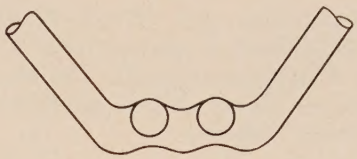


Abb. 2. Vgl. Text

10 mm-Tropfen (0.6 ccm Öl) mit einer Injektionsspritze eingeführt wurden. Wenn der Stabilisator wasser- und auch öllöslich war, wurde er auch im Öl in gleicher Konzentration wie im Wasser gelöst. Nach einer bestimmten Alterungsdauer wurde das U-Rohr vorsichtig geneigt und so beide Tropfen zum Kontakt gebracht und eine Zeitdauer bis zur Koaleszenz als Maß der Beständigkeit gemessen. Als Stabilisator haben wir Emasol-4130 und Na-Dodecylsulfat (abgekürzt NDS) vergleichend untersucht, da NDS, eine anionische Seife, als Stabilisator für OW-Emulsionen bekannt ist. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur (27–28° C) durchgeführt. Es ist wohl bekannt, (7) daß die gewöhnliche suspendierende Emulsion um so beständiger ist, je kleiner die Öltröpfchen sind, vielleicht wegen zunehmender Oberflächenaktivität mit abnehmendem Tropfendurchmesser. Zur Kontrolle haben wir zuerst die Koaleszenzbeständigkeit in Abhängigkeit von der Tropfengröße gemessen. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Beständigkeit der Gemisch C-Tropfen in Emasollösung (10^{-6} %)

Tropfenvolumen (C_e)	Tropfendurchmesser mm	1 Min-Alterung	5 Min-Alterung
0.025	3.62	20–30 Min.	über 30 Min.
0.05	4.56	10 Min.	20 Min.
0.1	5.76	7–25 Sec	1.3–6 Min.
0.6	10.46	6–22 Sec.	0.05–1.5 Min.

Die Alterungserscheinung der Grenzflächenspannung wurde auch kontrolliert, wobei kaum ein Einfluß zu erkennen war, wie aus Tab. 5 ersichtlich ist.

Tabelle 5

Die Grenzflächenspannung des Gemisch C-Emasollösung bei 30° C

Emasolkonzentration	10^{-2}%	10^{-6}%
Anfangs (6 Stunden nach Herstellung)	6,62 Dyn/cm	26,70 Dyn/cm
Nach 1 Tag	6.78	27,23
Nach 2 Tagen	6,62	26,46
Nach 4 Tagen	6,45	25,73

Die Ergebnisse der 10 mm-Tropfenversuche mit Gemisch C sind in Abb. 3 und 4 und Tab. 6 zusammengestellt. Die benutzten Stabilisatoren waren NDS (anionisch) und Emasol (nicht ionisch).

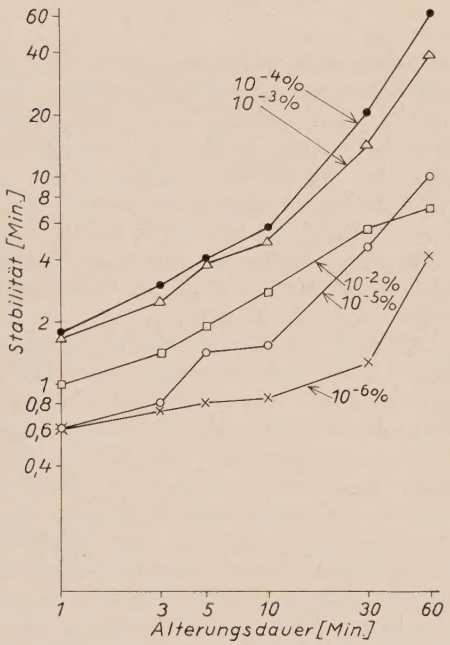


Abb. 3. Vgl. Text

Mit NDS als Stabilisator (Abb. 3) ergibt sich kein großer Einfluß der Alterung. Der Effekt der Stabilisatorkonzentration ist ebenfalls nicht bedeutend. Dagegen zeigen sich mit Emasol als Stabilisator (Abb. 4) merkwürdige Resultate, und zwar steigt die Stabilitätskurve plötzlich sehr hoch an bei einer Konzentration von 10^{-2}%, während zwischen 10^{-3}–10^{-6}% kaum eine Wirkung – sogar weniger als bei NDS – zu erkennen ist. Jedenfalls ist es sicher, daß man mit 10 mm-Tropfen die Koaleszenzbeständigkeit messen kann, wenn man Stabilisatorkonzentration und Alterungsdauer richtig auswählt.

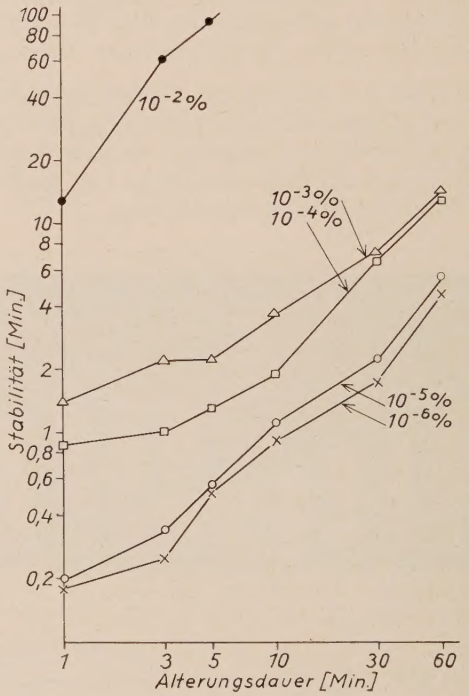


Abb. 4. Vgl. Text

Mit Tetralin konnten wir den 10 mm-Tropfenversuch nicht ausführen, weil dieser Öltropfen sehr weich und leicht deformierbar ist, so daß er im U-Rohr nicht kugelförmig bleibt und beim Zusammenbringen im U-Rohr sich in mehrere Tropfen zerteilt.

d) Der Versuch an 20-Tropfensystemen: Wegen der Deformierbarkeit der Tropfen, konnten wir den Versuch nicht auf Systeme aus mehreren 10-mm-Tropfen erweitern. Die Untersuchung an Systemen mit mehreren Tropfen wurde folgendermaßen durchgeführt.

Tabelle 6

Koaleszenzbeständigkeit von 10-mm-Tropfen von Gemisch C in Minuten

Emasolkonz. (%)	Alterungsdauer (min) von Gemisch-C-Tropfen in Emasollösung 1	3	5	10	30	60
10^{-6}	0,1– 0,37	0,2– 0,73	0,25– 1,5	0,3–2,1	0,35–1,9	2,3– 9,9
10^{-5}	0,2– 0,4	0,2– 0,8	0,25– 1,5	0,4–2,5	1,4 –6	2,8–12,7
10^{-4}	0,5– 1,3	0,6– 1,4	1,2 – 1,8	1,3–2,7	4,1 –7,7	4 –18
10^{-3}	0,9– 2	2,3– 2,9	1,6 – 2,3	3 –4,1	4,5 –6,1	9 –20
10^{-2}	6 –17	30 –120	40 –100	1 Std. bis über 50 Tage	2 Std. bis über 50 Tage	12 Std. bis über 50 Tage

Abb. 5 zeigt die verwendete Anordnung. Es wurden Tropfen von 3,85 mm Durchmesser (0,03 ccm) in einem drehbaren Löffel in die Stabilisatorlösung eingebracht, bestimmte Zeiten gealtert und durch Umdrehen des Löffels auf den Gefäßboden fallen gelassen. Nach dem Fallenlassen des zwanzigsten

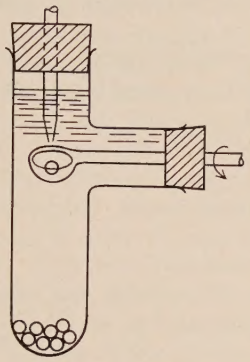


Abb. 5. Vgl. Text

Tropfens wurden die am Boden verbleibenden Tropfen gezählt und als Stabilitätsmaß verwendet. Die Resultate sind in Abb. 6 und 7 eingetragen.

Aus Abb. 6 und 7 kann man folgendes feststellen:

1) *NDS als Stabilisator* (Abb. 6): Hier ist zu beachten, daß die Beständigkeitskurve bei 10^{-4}%-NDS-Konzentration und 5-Min-Alterung ein Maximum ergibt. In konzentrierteren Bereichen und auch nach längerer Alterung werden die Tropfen wieder unbeständiger, obwohl die kritische Mizellenkonzentration von NDS 0,18% ist.

2) *Emasol als Stabilisator* (Abb. 7): Die Beständigkeitskurve von Emasol, einer nicht-

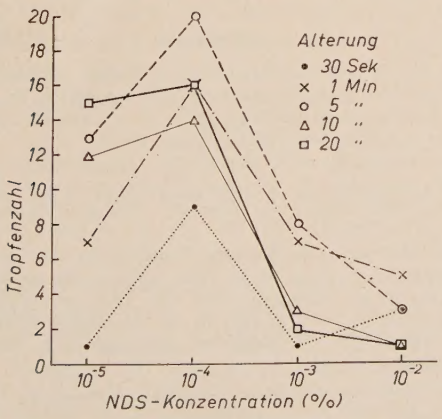


Abb. 6. Vgl. Text

ionischen wasser- sowie öllöslichen oberflächenaktiven Substanz, zeigt eine völlig andere Charakteristik als NDS. Wie aus Abb. 7 zu ersehen, erreicht die Stabilität das Optimum bei der Emasolkonzentration von 10^{-3}–10^{-2}% an aufwärts, und die Alterungsdauer wirkt sich dabei nicht sehr aus.

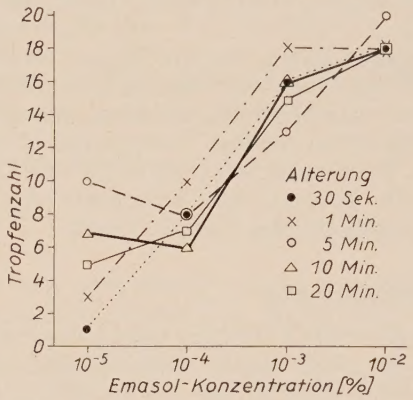


Abb. 7. Vgl. Text

3) *Die Darstellung beständiger Tropfensysteme*: Aus den oben durchgeführten Versuchen haben wir bestätigt, daß Tetralintropfen von 3,85 mm Durchmesser unter geeigneten Bedingungen ein beständiges Tropfensystem ergeben können. So haben wir weiter versucht, ob man ein beständiges System aus mehreren Tropfen herstellen könnte. Der Versuch wurde mit dem gleichen Apparat wie Abb. 5 unter den optimalen Bedingungen ausgeführt, die nach den Stabilitätskurven von Abb. 6 und 7 ausgewählt wurden.

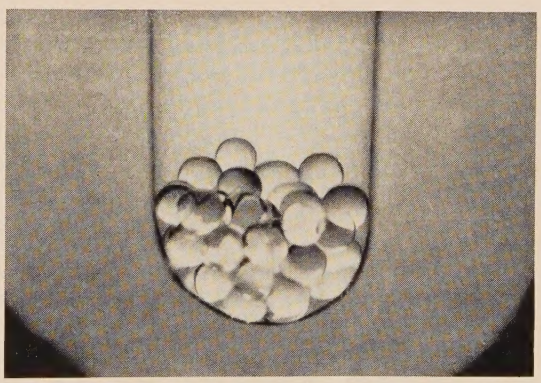


Abb. 8. Tetralin (10^{-4}% Emasol-haltig), Tropfen in Wasser (10^{-2}% Emasol-haltig). Tropfengröße: 3·37 mm Durchmesser (0,02 ccm). Darstellungsbedingung: Zuerst jeder Tropfen einzeln, separat 18 Stunden gealtert und dann zusammengebracht. Photographie: 7 Tage nach Darstellung. Vergrößerung: 2,1 ×

Mit NDS als Stabilisator war es jedoch nicht erreichbar, beständige Tropfensysteme mit 20–30 Tropfen, d. h. Systeme, in welchen die Tropfen mehr als doppelt übereinander liegen, herzustellen. Es erfolgt oft eine eigentümliche Koaleszenz, nämlich durch Stoßanregung der neufallenden Tropfen, von den die nicht berührten zwei Tropfen koalescieren, während der fallende Tropfen bestehen bleibt.

Dagegen haben wir mit Emasol als Stabilisator ein schönes, beständiges Tropfensystem ohne Trübung erhalten, wie Abb. 8, nur bei etwas tieferer Temperatur (0°–5° C), zeigt. Bei Zimmertemperatur (20–30° C) werden die Tropfen (möglicherweise die Oberflächenschicht der Tropfen) trüb.

Schlußbemerkung

In unserem Versuch wurde auch bestätigt, daß die adsorbierte Stabilisierungsschicht von NDS, obwohl sie stark hydratisiert zu sein scheint, besonders um große Tropfen

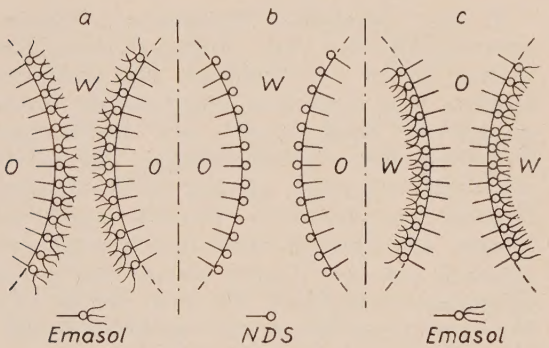


Abb. 9. Vgl. Text

sehr schwach und empfindlich ist. Vermutlich ist die adsorbierte Schicht von OAS-Molekülen auf der Grenzfläche nicht gleichmäßig kompakt orientiert, sondern sie ist teilweise ungleichmäßig, und es sind viele lockere Stellen (Störstellen) vorhanden. Es wird daher bei einfachem Kontakt, wenn die Hydratationsschicht um die Tropfen herum durch Kapillarität weggedrückt wird, die Koaleszenz sofort erfolgen. *Van den Tempel* (8) hat auch gezeigt, daß die Tropfenbeständigkeit allein durch die Wasserschicht zwischen ihnen bedingt ist und daß die Koaleszenz immer geschieht, wenn der Abstand der Tropfen einige zehn Ångström unterschreitet.

Andererseits haben wir gefunden, daß ein beständiges Tropfensystem mit Emasol als Stabilisator, und zwar nur als OW-Typ, zu erhalten ist. Aus den bekannten chemischen Strukturen des NDS und des Emasol könnte man vielleicht die Stabilisierungsschicht von NDS bzw. Emasol um die Öltropfen in Wasser oder um Wassertropfen in Öl wie in Abb. 9 schematisch bezeichnen:

Dann ist leicht zu verstehen, daß die Hydratationsschicht von Emasol, welche aus vernetzter Gelstruktur in wäßriger Seife besteht, viel kräftiger sein kann als eine einfach orientierte Monoschicht von NDS, worüber die Hydratationsschicht sich einfach überlagert. Namentlich die Hydratationsschicht von Emasol hat drei lange, vernetzte, hydrophile Polyäthylenoxyd-Ketten, in denen Hydratationswasser eingeschlossen ist, welche Struktur sich beim Kontakt der Tropfen nicht einfach zerreißen läßt (Abb. 9a). Wenn man aber umgekehrt die Oberflächenschicht der Wassertropfen in Öl (WO-Typ) wie in Abb. 9c schematisch darstellt, könnte man leicht verstehen, daß diese Schicht strukturell mehr Ähnlichkeit zu einfach orientierter Monoschicht von NDS (Abb. 9b) hat und leicht zerreißbar sein sollte. Wir können dadurch erklären. daß das Emasol nur die Öltropfen in Wasser stabilisieren, aber umgekehrt die Wassertropfen in Öl nicht stabilisieren kann. Dieser Stabilisierungsmechanismus wird von uns weiter unterstützt, wenn man gleicherweise ein Tropfensystem vom WO-Typ darstellen könnte. Es müßte möglich sein, wenn wir einen geeigneten Stabilisator finden können, welcher umgekehrt strukturiert ist wie Emasol auf Öltropfen in Wasser vom Gesichtspunkt seiner Hydrophilität und Oleophilität (Hydrophobität), etwa ein nicht-ionisches OAS, das aus einer hydrophilen Kette und mehr als drei oleophilen Ketten aufgebaut ist. Weitere Untersuchung nach dieser Richtung ist im Gang.

Schrifttum

1) *Sumner, C. G., Clayton*'s The Theory of Emulsions and their Technical Treatment (London 1954). *E. Manegold*, Emulsion (Heidelberg 1952); *P. Becher*, Emulsions, Theory and Practice (New York 1957).

2) *Manegold, E.*, Emulsions (Heidelberg 1952); *A. M. Schwartz, J. W. Perry*, Surface Active Agents (New York 1949); *H. Bennett*, Practical Emulsions (New York 1947).

3) *Sata, N.*, u. *O. Kimura*, Bull. Chem. Soc. Jap. **10**, 409 (1935); *N. Sata* u. *Y. Niwase*, ibid. **12**, 86 (1937); *N. Sata* u. *H. Okuyama*, ibid. **14**, 135, 147 (1939).

4) *Sata, N., H. Sasaki* u. *Y. Harisaki*, Kolloid-Z. **152**, 143 (1957); *N. Sata, Y. Harisaki* u. *A. Tunoda*, ibid **162**, 134 (1959).

5) *Cockbain, E. G.* u. *T. S. McRoberts*, J. Colloid Sci. **8**, 440 (1953); *T. Gillespie* u. *E. K. Rideal*, Trans. Farad. Soc. **52**, 173 (1956); *L. Osipow, S. Birsan* u.

F. D. S. Nell, J. Amer. Oil Chemist's. Soc. **34**, 34 (1957); *M. Miura* u. *C. Uno*, J. Sci. Hirosima Univ. A. **20**, 171 (1957); *G. A. H. Elton* u. *R. G. Picknett*, Proc. 2nd Intern. Congress of Surface Aetivity **1**, 287 (1957); *L. E. Nielsen, R. Wall* u. *G. Adam*, J. Colloid Sci. **13**, 441 (1958); *T. Watanabe* u. *M. Kusui*, Bull. Chem. Soc. Jap. **31**, 236 (1958); *W. Albers* und *J. Th. G. Overbeek*, J. Colloid Sci. **14**, 510 (1959).

6) Vgl. 1). *Clayton*'s, S. 203, 295, 522; *Becher*, Emulsion, S. 57, 71, 86; *T. Isemura* u. *R. Tatibana*, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ. **6**, 54 (1948); *T. Isemura* u. *Y. Kimura*, ibid **7**, 104 (1950); **9**, 137 (1952).

7) *Clayton*'s, S. 198.

8) *van den Tempel, M.*, Stability of Oil in Water Emulsions (Delft 1953); J. Colloid Sci. **13**, 125 (1958).

From the Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., (U.S.A.)

The Free Volume Interpretation of the Dependence of Viscosities and Viscoelastic Relaxation Times on Concentration, Pressure, and Tensile Strain

By John D. Ferry and Robert A. Stratton

With 1 figure and 1 table

(Received April 4, 1960)

Introduction

A. K. Doolittle has shown (1) that the temperature dependence of viscosity (η) for a number of liquids follows closely the equation

$$\ln \eta = \ln A + B\,(v - v_f)/v_f\,, \qquad [1]$$

where A and B are empirical constants (the latter close to unity), v the specific volume, and v_f the free volume per gram (excess over the specific volume extrapolated to absolute zero). For application to polymeric systems, this was modified by *Williams, Landel* and *Ferry* (2) in the form

$$\ln a_{12} = B\,(1/f_2 - 1/f_1)\,, \qquad [2]$$

where a_{12} is the ratio of two viscosities (practically equal to the ratio of any two viscoelastic relaxation times) at temperatures T_2 and T_1 respectively, T_1 being the reference temperature, and $f = v_f/v$. (The assumption that $v_f \ll v$, made earlier (2), is actually unnecessary in deriving eq. [2].) Theoretical derivations related to eq. [1] have been given by several authors (3–5).

Eq. [2] has been quite successful in describing the temperature dependence of polymer relaxation times and viscosities, in the following form (or its equivalent):

$$\log a_T = -\frac{(B/2.303\,f_g)\,(T_i - T_g)}{f_g/\alpha_f + T_i - T_g}\,, \qquad [3]$$

where the glass transition temperature T_g is the reference; f_g is the fractional free volume at T_g, treated as a parameter with a qualitative meaning but no exact operational definition; and α_f is the relative free volume expansion coefficient, $(1/v)\,\partial v_f/\partial T$. The constant B is usually taken as unity. The most convincing evidence for the validity of this interpretation is that α_f, determined empirically from temperature dependence of relaxation times, turns out to have the correct magnitude for a liquid thermal expansion coefficient and is usually closely similar to $\Delta\alpha$, the difference between the macroscopic expansion coefficients above and below T_g. For most systems, α_f is near $5 \times 10^{-4}\,\mathrm{deg}^{-1}$ and f_g near 0.025. The applicability of eq. [3] is generally limited, however, to temperatures between T_g and $T_g + 100°$, the upper limit corresponding roughly to $f \leq 0.08$. At higher expansions specific influences of chemical structure become important.

If the molecular mobilities which determine η and relaxation times are functions of f alone, for changes of variables of state other than temperature, eq. [2] should hold for comparison of any two physical states, 1 and 2. This paper discusses briefly its application to changes of concentration, pressure, and tensile strain.

Dependence on Concentration

Fujita (6) has already shown that the effect of diluting a polymer with small amounts of solvent, in decreasing the viscoelastic relaxation times, can be described by eq. [2] in the form

$$\ln a_c = 1/f_c - 1/f_2\,, \qquad [4]$$

where the subscripts 2 and c refer respectively to the pure polymer (the reference state) and a diluted system with concentration c in g. polymer per cc. of solution. Assuming that for small proportions of diluent

$$f_c = f_2 + \beta'\,(1 - c/\varrho_2)\,,$$

where ϱ_2 is the density of the pure polymer, i. e., that the free volume increases linearly

with decreasing volume fraction of polymer ($\varphi_2 = c/\varrho_2$), this becomes

$$\log a_c = -\frac{(1/2.303 f_2)(1 - c/\varrho_2)}{f_2/\beta' + 1 - c/\varrho_2} \qquad [5]$$

quite analogous to [3]. *Fujita* demonstrated the applicability of eq. [5] to several polymer-diluent systems containing only a few per cent of diluent, and discussed the relation of the coefficient β' to the depression of the glass transition temperature by diluent. Values of β' range usually between 0.15 and 0.3.

We now suggest that β' is approximately equal to the fractional free volume of the diluent, f_1. Thus, *Jenckel* and *Heusch* (7) found that the specific volumes of polymer-solvent mixtures could be well approximated by the relation

$$v = w_1 v_1 + w_2 v_2 + k_v w_1 w_2 , \qquad [6]$$

where the w's are weight fractions, k_v is a constant of the order of -0.01, and the subcripts 1 and 2 refer to pure diluent and polymer respectively. If the *occupied* volumes, $v - v_f$, are strictly additive by weight fraction, then for small amounts of diluent ($1 - c/\varrho_2 \ll 1$) the definition of β' given above corresponds to

$$\beta' = f_1 - f_2 v_2/v_1 + k_v/v_1 . \qquad [7]$$

Since the last two terms are an order of magnitude smaller than the first, β' should be close to f_1. In fact, 0.15 to 0.3 represents the correct range for f_1 in ordinary liquids far above their glass transition temperatures (1, 5).

The initial effect of small amounts of plasticizers in shifting relaxation times can be represented by the limiting derivative of [5]:

$$(d \log a_c/dc)_{c \to \varrho_2} = \beta'/2.303 \varrho_2 f_2^2 \cong f_1 v_2/2.303 f_2^2 . \qquad [8]$$

This leads to two important conclusions about plasticizing effectiveness. First, liquids with the highest free volumes will produce the greatest shifts. Second, the shift will be greatest when the polymer is near its glass transition temperature, because of the f_2^2 in the denominator; the slope is approximately 10 times larger at T_g than at $T_g + 100°$. Of course, these generalizations can be modified by specific interactions between polymer and diluent.

By analogy with the limitation of eq. [3] to values of $f \leq 0.08$, we should expect that eq. [5] should be applicable only for small proportions of diluent. Specifically, if $f_1 = 0.3$ and $f_2 = 0.03$, the valid range would be between 80 and 100% polymer (by volume).

Dependence on Pressure

For comparing two states at different pressures P_0 and P_i, eq. [2] may again be used. To the extent that the compressibility of the free volume, $-(1/v)\,\partial v_f/\partial P = \beta_f$, is independent of pressure, the analog of eqs. [3] and [5] is

$$\log a_P = \frac{(1/2.303 f_0)(P_i - P_0)}{f_0/\beta_f - (P_i - P_0)} . \qquad [9]$$

Here P_0 is the reference pressure and f_0 is the fractional free volume at P_0. This expression predicts qualitatively the well-known increase in viscosities and relaxation times with pressure. If it is quantitatively applicable, plots of $(P_i - P_0)/\log a_P$ against $P_i - P_0$ should be linear, and from the slopes and intercepts the parameters f_0 and β_f can be determined.

Although eqs. [3] and [5] have been applied primarily to polymeric systems, there appear to be very few data on shear behavior of polymers under high pressure for testing eq. [9]. Some measurements of viscosities of liquids of low molecular weight can be adduced, however. It may be inferred that the relation cannot be valid unless, again, $f \leq 0.08$. When the temperature is far above T_g, $f > 0.08$ at atmospheric pressure, and it is necessary to choose a rather high value of P_0 to bring f_0 into the proper range. Then for $P_i > P_0$, the conditions for eq. [9] should be fulfilled.

Some test plots are shown in fig. 1 for data of *Webb* and collaborators (8) on 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14,15, 16-dodecahydrochrysene at

Table 1

Parameters of eq. [9] for Pressure Dependence of Viscosity

Liquid	Ref.	T °C	P_0 $\times 10^{-9}$	f_0	β_f $\times 10^{11}$	β at P_0 $\times 10^{11}$
Dodecahydro-chrysene	(8)	98.9	1.00	0.073	1.55	3.7
		115.0	1.00	0.088	1.70	3.8
		135.0	1.00	0.089	1.35	3.9
Perhydro-chrysene	(8)	79.4	1.00	0.097	2.06	3.8
		98.9	1.00	0.088	1.38	3.6
		115.0	1.00	0.095	1.34	4.1
53 H–"550" Si-licone	(9)	25.0	1.38	0.060	1.14	3.2
		37.8	1.47	0.064	1.08	3.3
		99.0	2.25	0.068	0.60	3.0
55 H–GE Sili-cone	(9)	0.0	1.83	0.056	0.51	3.5
		25.0	2.76	0.061	0.50	3.1
		37.8	3.56	0.067	0.59	2.4

3 temperatures, with P_0 taken as 10^9 dyne/cm^2 (about 10^3 atmospheres). The plots are closely linear. The values of f_0 and β_f thus determined are given in table 1 for these and a few other systems (9).

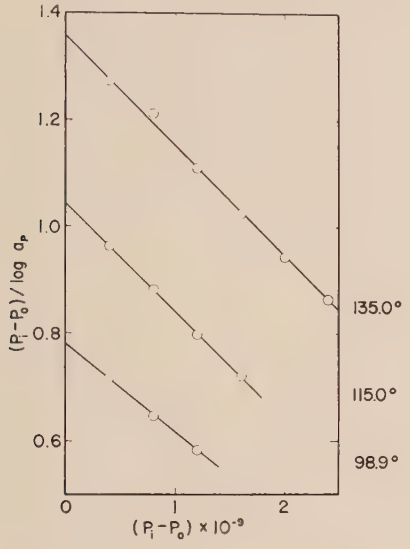


Fig. 1. Test plot for eq. [9] with viscosity data on 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16-dodecahydrochrysene at 3 temperatures indicated; P_0 chosen as 10^9 dyne/cm^2

The values of f_0 are in the neighborhood of 0.08 or less. The parameter β_f does turn out to have the proper magnitude for a compressibility coefficient, and is somewhat less in every case than the macroscopic compressibility at P_0, which is given in the last column of the table. This concurrence lends support to the volume interpretation of the pressure dependence. The ratio β_f/β may be interpreted, qualitatively, with the significance that 0.15 to 0.5 of the macroscopic compressibility is due to collapse of free volume under pressure. A moderate increase in f_0 with temperature is to be expected, and this trend is observed. The derived data are not sufficiently precise, however, to provide information about the dependence of α_f on pressure at high pressures.

When different arbitrary values of P_0 are chosen, in the range from 1 to 2×10^9 dyne/cm^2, the derived coefficients f_0 and β_f change only slightly. Because of the form of eq. [9], these coefficients are quite sensitive to the manner in which experimental data with some degree of scatter are weighted. Conversely, eq. [9] can be used to predict the pressure dependence of viscosity even if f_0 and β_f are not very accurately known.

There are, on the other hand, examples of pressure dependence of viscosity where eq. [9] is not followed and a_P appears to be a simple exponential function of pressure. These include data on boron trioxide by *Dane* and *Birch* (10), polystyrene by *Maxwell* and *Jung* (11), and on certain oils quoted by *Barlow* and *Lamb* (12). For a more general treatment, it would be necessary to take into account the fact that β, and hence probably β_f, actually decreases with increasing pressure (13, 14). Such a decrease with a suitable pressure dependence would be consistent with an exponential dependence of viscosity on pressure.

If, with simultaneous changes in temperature and pressure, the magnitude of viscoelastic relaxation times depends on f alone, the condition for constancy of relaxation times should be

$$(\partial T/\partial P)_f = \beta_f/\alpha_f \,. \qquad [10]$$

A similar but more complicated expression was introduced by *Singh* and *Nolle* (15).

Dependence on Tensile Stress

If a polymer under conditions where *Poisson*'s ratio μ is less than $^1/_2$ is subjected to simple elongation, the volume increases in accordance with the equation

$$\partial v/\partial \varepsilon = v\,(1 - 2\,\mu)\,, \qquad [11]$$

where ε is the tensile strain. Since volume increase is occasioned by a dilatational component of the applied stress, it may be assumed that the increase in fractional free volume is given approximately by

$$\partial f/\partial \varepsilon = (\beta_f/\beta)\,(1/v)\,(\partial v/\partial \varepsilon)\,.$$

Then for very small strains

$$\log a_\varepsilon = -\frac{(1/2.303\,f_0)\,\varepsilon}{f_0/(\beta_f/\beta)\,(1 - 2\,\mu) + \varepsilon}\,, \qquad [12]$$

where f_0 is the fractional free volume at zero strain. This expression predicts qualitatively another well-known effect, the shifting of relaxation and creep processes to shorter times with increasing tensile stress in glassy or crystalline polymers (16). Its quantitative application will not be attempted here, since data appear to be limited to partially crystalline, oriented systems. The initial slope for small strains, $d \log a_\varepsilon/d\varepsilon$, is given by $(\beta_f/\beta)\,(1 - 2\,\mu)/2.303\,f_0^2$, which for reasonable values near T_g is of the order of 100; thus, a strain of 1% would shift the time scale by about one logarithmic decade. The relative roles of this and other mechanisms proposed to explain non-linear viscoelastic

behaviour (17) could be clarified by comparative experiments in extension and in shear; in the latter case there is, of course, no change in volume. In a transient experiment it would be necessary to take into account bulk (volume) relaxation effects which would cause f to decrease during the experiment (see below).

Bulk or Volume Viscoelastic Effects

Though the preceding remarks have dealt entirely with shear viscoelastic relaxation times and shear flow, it has been found that changes in bulk relaxation times, which govern the rate of decrease of volume under pressure, can be interpreted also in terms of free volume as in eq. [2]. The effects of temperature and pressure on bulk relaxation times in lightly vulcanized rubber have been described by *McKinney, Belcher*, and *Marvin* (18) with expressions similar to [3], [9], and [10]. Transient bulk relaxation processes have been treated by *Kovacs* (19, 20) and *Hirai* and *Eyring* (4).

Conclusion

The usefulness of the concept of fractional free volume as a primary variable in determining the temperature dependence of relaxation times extends also to the effects of changing concentration, pressure, and tensile strain, provided the value of f lies between 0.025 and 0.08. It has also served to interpret the effects of side chain length in an homologous series of polymers (21, 22). The parameter f remains a semi-empirical quantity without an independent operational definition; fractional free volumes calculated from various thermodynamic and geometrical arguments are different and vary widely (23). Nevertheless, values of f calculated from different kinds of rheological data such as dependence of relaxation times on temperature, pressure, and side chain length are quite consistent and this particular measure of free volume appears to be adequate for the applications described here.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Office of Naval Research under Contract N7onr-28509, and in part by the National Science Foundation through the grant of a Senior Postdoctoral Fellowship. We are much indebted to Drs. *A. Kovacs* and *Robert S. Marvin* for valuable discussions.

Summary

The free volume interpretation of the dependence of relaxation times and viscosities on temperature can be extended to their dependence on concentration, pressure, and tensile strain. The coefficient which in the *Williams/Landel/Ferry* equation represents the thermal expansion of the relative free volume has the following analogs, respectively: for concentration dependence, a constant closely related to the fractional free volume of the diluent liquid; for pressure dependence, the part of the compressibility attributable to collapse of free volume; for tensile strain, a constant proportional to $1 - 2\mu$, where μ is *Poisson*'s ratio. The treatment is probably limited to conditions where the fractional free volume is not greater than 0.08. In the case of pressure dependence, some viscosity data on hydrocarbon and silicone liquids at high pressures are found to agree closely with the predicted form with reasonable values of the associated parameters.

Zusammenfassung

Die Interpretation der Abhängigkeit von Relaxationszeiten und Viskositäten von der Temperatur auf Grund des freien Volumens läßt sich in bezug auf Konzentrations-, Druck- und Zugkraftbereich erweitern. Der Koeffizient, der in der *Williams/Landel/Ferry*-Gleichung die thermische Expansion des relativen freien Volumens repräsentiert, hat die folgenden bezüglichen Analoga: Für die Konzentrationsabhängigkeit eine Konstante, die eng mit dem fraktionellen freien Volumen der Verdünnungsflüssigkeit verkoppelt ist; für die Druckabhängigkeit den Anteil an Kompressibilität, der dem Verschwinden an freiem Volumen zugeschrieben werden muß; für die Zugkraft eine Konstante proportional zu $1 - 2\mu$, wobei μ das *Poisson*sche Verhältnis ist. Die Behandlung ist wahrscheinlich auf Bedingungen begrenzt, in denen das freie Volumen nicht größer als 0.08 wird. Im Fall der Druckabhängigkeit findet sich, daß einige Viskositätsdaten an Kohlenwasserstoff- und Silikonflüssigkeiten bei hohen Drucken sehr gut mit der vorausgesagten Form und mit vernünftigen Werten der assoziierten Parameter übereinstimmen.

References

1) *Doolittle, A. K.*, J. Appl. Phys. **22**, 1471 (1951).
2) *Williams, M. L., R. F. Landel* and *J. D. Ferry*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955).
3) *Bueche, F.*, J. Polymer Sci. **24**, 418 (1956); **30**, 748 (1959).
4) *Hirai, N.* and *H. Eyring*, J. Polymer Sci. **37**, 51 (1959).
5) *Cohen, M. H.* and *D. Turnbull*, J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959).
6) *Fujita, H.* and *A. Kishimoto*, J. Polymer Sci. **28**, 547 (1958).
7) *Jenckel, E.* and *R. Heusch*, Kolloid-Z. **130**, 89 (1953).
8) *Lowitz, D. A., J. W. Spencer, W. Webb* and *R. W. Schiessler*, J. Chem. Phys. **30**, 73 (1959).
9) "Viscosity and Density of over 40 Lubricating Fluids of Known Composition at Pressures to 150,000 psi and Temperatures to 425° F.", Amer. Soc. Mech. Eng., (New York, 1953).
10) *Dane, E. B.*, Jr. and *F. Birch*, J. Appl. Phys. **9**, 669 (1938).
11) *Maxwell, B.* and *A. Jung*, Modern Plastics **35**, 174 (1957).
12) *Barlow, A. J.* and *J. Lamb*, Proc. Roy. Soc. **A 253**, 52 (1959).
13) *Adams, L. H.* and *R. E. Gibson*, J. Wash. Acad. Sci. **20**, 213 (1930).
14) *Tait, P. G.*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **12**, 45, 757 (1883).

15) *Singh, H.*, and *A. W. Nolle*, J. Appl. Phys. **30**, 337 (1959).
16) *Catsiff, E., T. Alfrey* and *M. T. O'Shaugnessy*, Textile Res. J. **23**, 808 (1953).
17) *Schwarzl, F.*, Kolloid-Z. **165**, 88 (1959).
18) *McKinney, J. E., H. V. Belcher* and *R. S. Marvin* Trans. Soc. Rheology **4**, in press (1960).
19) *Kovacs, A.*, Compt. rend. **250**, 109 (1960).
20) *Kovacs, A.*, J. Colloid Sci. (to be submitted).
21) *Dannhauser, W., W. C. Child*, Jr. and *J. D. Ferry*, J. Colloid Sci. **13**, 103 (1958).
22) *Fujita, H.* and *A. Kishimoto*, J. Colloid Sci. **13**, 418 (1948).
23) *Hildebrand, J. H.*, J. Chem. Phys. **31**, 1423 (1959).

From the Institute of General Chemistry, Department of Technical Physics), Warszawa 27 (Poland), and the Synthetic Fibres Factory, Physico-Chemical Laboratory Gorzów Wlkp. (Poland)*

Mechanical Aspects of Fibre Spinning Process in Molten Polymers

Part II. Stream Broadening after the Exit from the Channel of Spinneret

By Andrzej Ziabicki and Krystyna Kędzierska

With 11 figures in 22 details and 5 tables

(Received March 29, 1960)

Introduction

In the previous paper concerning the mechanics of fibre spinning (1) the stream diameter and stream velocity were considered as monotonical functions of the spinning way. However in the first millimeters below the spinneret a maximum of stream diameter may be observed (2) similar to those found by *Kast* (3) in wet-spinning cellulose solutions, or by *Klare* and *Gröbe* (4) in viscose solutions. This phenomenon, further called "stream broadening" has been investigated on molten polycapronamide, polystyrene and polyethylene terephthalate in order to establish its mechanism and significance.

Theoretical

An increase of stream cross-section A, when a continuous process of flow takes place:

$$V \cdot A \cdot \varrho = \text{const.} = W\,, \qquad [1]$$

may be due either to a decrease of density ϱ or a decrease of linear velocity V.

The first event may be doubtlessly eliminated. Considering that the observed increase of stream cross-section may be as high as several times the initial (spinneret channel) cross-section, it is obvious that this cannot be accompanied by similar decrease of density. The compressibility of liquids is too small and the maximal pressure within the spinneret channel usually does not exceed 100 ata.

Stream broadening thus must signify a decrease of linear velocity. *Pupke* who first analyzed this phenomenon in cellulose solutions (5) treated this as a membrane problem with variable pressure. According to that concept, the maximal broadening should increase with an initial velocity $V_0 = 4\,W/\pi\,d_0^2\,\varrho$ and decrease with diameter d_0 of the spinneret channel. The formulae derived by *Pupke* do not involve time of flow nor the rheological behaviour of fibre-forming liquid. This interpretation seems to be not applicable to our problem.

A different treatment has been given by *Kast* (3) who observed the stream broadening in the *Cuoxam*-solutions of cellulose. According to *Kast* the broadening results from the non-relaxed internal stress in the polymer solution. Similar explanation has been assumed for our results obtained from molten polycapronamide (2).

This elastic mechanism – contrary to that suggested by *Pupke* – seems to be general for macromolecular liquids and applicable for melt spinning as well as for solution-spinning procedures.

Fig. 1 gives the scheme of analyzed process and corresponding designations.

Through a cylindrical spinneret channel of the diameter d_0 and the length s a fibre-forming liquid is extruded with a constant intensity W (g/sec). The profile of stream has a maximum $d_{\max}$ placed on the distance $l_{\max}$ from spinneret. The characteristical quantity is the maximal relative broadening Q (further called "maximal broadening"):

$$Q = \frac{d_{\max}^2 - d_0^2}{d_0^2} = (d_{\max}/d_0)^2 - 1\,. \qquad [2]$$

Let us try to consider the phenomenon in terms of elasticity.

The viscous, fibre-forming liquid enters the spinneret channel. The liquid is supposed to be a Maxwellian one with an elasticity

*) Address for correspondence.

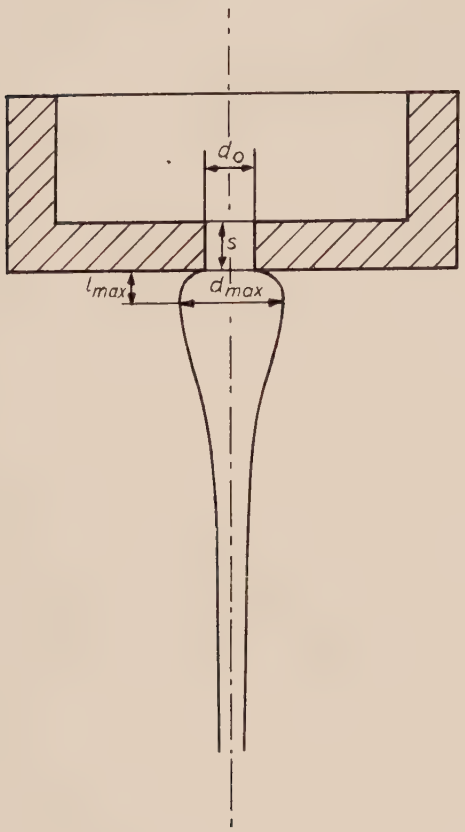


Fig. 1. Stream broadening (schematic)

modulus E, a viscosity λ and a relaxation time $\tau = \lambda/E$. The entrance in the channel, as connected with a rapid increase of velocity requires an initial stress p_0 for elastic deformation. Be the velocity before the channel V_i and the velocity within the channel (mean value) V_0, the stress p_0 amounts to:

$$p_0 = E \cdot e = E \cdot \frac{V_0 - V_i}{V_i} \,. \qquad [3]$$

Since the velocity V_i is very small as compared with V_0 it may be written:

$$p_0 \cong \text{const.}\ E \cdot V_0 \,. \qquad [3a]$$

During the flowing in the channel, the internal stress decreases as a result of relaxation. In the time t the residual stress p is:

$$p = p_0 \cdot f(t, \tau) \,. \qquad [4]$$

In the most simple case (Maxwellian relaxation) it is:

$$p = p_0 \cdot \exp(-t/\tau) \,. \qquad [4a]$$

The mean time which the liquid stays in the channel amounts to the ratio of channel volume v to the voluminal intensity of flow W/ϱ

$$t = v\,\varrho/W = s/V_0 \,. \qquad [5]$$

Assuming the maximal broadening to increase with the residual stress p (retraction), it will be dependent on four factors:

$$Q = f\left(E, V_0, t = \frac{s}{V_0}, \tau = \frac{\lambda}{E}\right). \qquad [6]$$

In the case when Q is proportional to p and p given by eq. [4a]:

$$Q \sim V_0\, E \exp(-s/V_0\,\tau) \,. \qquad [6a]$$

Hence for the elastic mechanism the following effects may be expected:

Q increases with velocity in the channel $V_0 = 4\ W/\pi\, d_0^2\, \varrho$

Q decreases with channel length s

Q increases with melt viscosity, molecular weight, reciprocal temperature, polymer concentration (in solutions), i. e. all the factors affecting an increase of relaxation time τ.

There is also another mechanism which could be responsible for the stream broadening. It is the disorientation of macromolecules after the exit from the velocity field within the spinneret channel. Within the channel, the macromolecules are stretched and parallelized along the direction of flow. The degree of orientation depends upon the ratio of transverse velocity gradient D to the disorientation (diffusion) rate constant K, as well on time t. The constant K, like other diffusion rate constants, may be expressed as a reciprocal disorientation (relaxation) time τ^*. The time dependence of the degree of orientation θ may be approximately described with a simple formula:

$$\theta_t \cong \theta_\infty \cdot [1 - \exp(-t/\tau^*)] \,, \qquad [7]$$

where θ_∞ is the asymptotical degree of orientation in equilibrium ($t = \infty$). Substituting the velocity gradient D and disorientation time τ^* it is:

$$\theta_t \cong f(D \cdot \tau^*) \cdot [1 - \exp(-t/\tau^*)] \,. \qquad [8]$$

In the case when the broadening is proportional to the effective degree of orientation at the end of spinneret channel, and the asymptotical degree of orientation θ_∞ is proportional to D we obtain:

$$Q = \text{const.}\ D\,\tau^* [1 - \exp(-t/\tau^*)] \qquad [8a]$$

$$\partial Q/\partial t = \text{const.}\ D \exp(-t/\tau^*) \qquad [8b]$$

$$\partial Q/\partial \tau^* = \text{const.}\ D \left[1 - \exp(-t/\tau^*)\left(1 + \frac{t}{\tau^*}\right)\right]. \qquad [8c]$$

For both t and τ^* positive the derivatives $\partial Q/\partial t$ and $\partial Q/\partial \tau^*$ are positive and the

maximal broadening should increase with time of flow and disorientation time.

The velocity gradient D expressed in terms of spinning conditions amounts to:

$$D = 32 \cdot W/\pi\, d_0^3\, \varrho \qquad [9]$$

or:

$$D = 8\, V_0/d_0\,. \qquad [9a]$$

The higher the degree of orientation at the end of spinneret channel (i. e. the higher D, t and τ^*), the stronger expressed should be the maximal broadening Q. For the disorientation mechanism the following effects are expected:

Q increases with velocity V_0

Q increases with reciprocal channel diameter d_0^{-1}

Q increases with channel length s

Q increases with viscosity, molecular weight, reciprocal temperature, polymer concentration (in solution), i. e. with all the factors affecting an increase of disorientation time τ^*.

The relaxation time τ in eq. [4–6a] should not be identified with the disorientation time τ^* in eq. [7–8c]. The first of them describes a relaxation of internal stress within the spinneret channel; the second one a disorientation of macromolecules due to the thermal motions.

The effects expected for both mechanisms are similar; a selective dependence is that on the time t (or channel length s), different for elastic mechanism (decreasing Q) and for disorientation one (increasing Q).

The possibility of stream broadening occuring due to the disorientation in cellulose solutions has been suggested by *Kast* (6), who treated the observed stream broadening as a sum of two constituents: elastic and disorientational. It is the purpose of experiments to establish the mechanism responsible for that phenomenon. The experiments should also complete the velocity spinning way curves described in the previous paper.

Experimental

The material, apparatus and methods were the same as described in the previous paper (1)[1]).

[1]) In this and the previous paper all the photographic works were done by Mr. *W. Kućko*; the spinning experiments were carried out by Mr. *T. Kwieciński*. The authors wish to express thanks to them.

The photographs of stream involved the exit from spinneret channel and about 20 mm long path. The main experiments have been carried out on polycapronamide and polystyrene. Some additional experiments were made also on polyethylene terephthalate.

The typical photographs as obtained from polyamide are shown in fig. 2.

Results and Discussion

Effect of spinning conditions on the maximal broadening

The effect of the *mean velocity within the channel* V_0 has been investigated on polyamide and polystyrene at constant flow intensity W or at constant channel dimensions d_0, s. The results obtained are shown in tables 1 and 2.

Table 1

Effect of the initial velocity V_0 on the maximal stream broadening. (Intensity of flow W = const., gravitational spinning)

Experiment No	Channel dimensions d_0 cm	s cm	Parameters of flow V_0 cm/sec	D sec^{-1}	t msec	Maximal broadening Q
Polycapronamide ϑ = 275° C						
A 29/1	0.025	0.020	95.0	30400	0.250	1.32
A 10	0.05	0.037	24.0	3760	1.535	0.46
A 5	0.10	0.290	6.50	533	43.4	0.20
A 12	0.20	0.800	1.63	63	490.0	0.30
Polystyrene ϑ = 280° C						
P 37/1	0.05	0.11	80.0	12920	1.365	4.38
P 43	0.10	0.29	20.0	1605	14.50	1.99

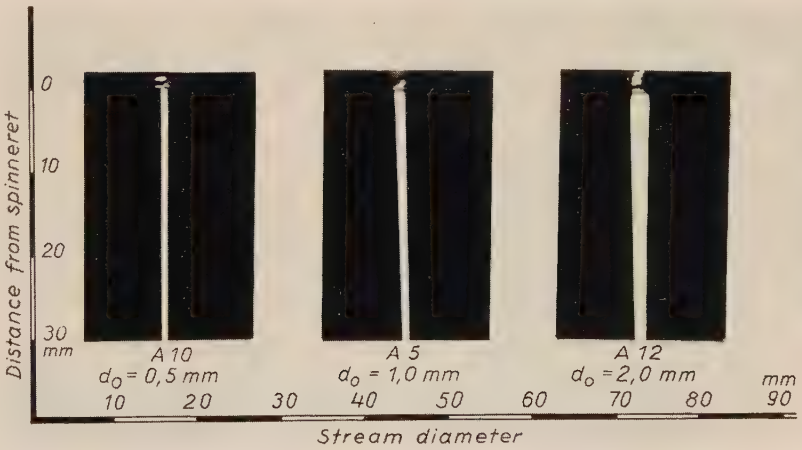


Fig. 2. Photographs of molten polycapronamide streams nearby the exit from the channel of spinneret. W = const., channel diameter varied. (Cf. table 1)

As it is evident from the above results an increase of velocity V_0 (and gradient D) is accompanied by an increase of maximal broadening. Similar results as shown in tables 1 and 2 have been obtained in another series of experiments. However it should be

Table 2

Effect of the initial velocity V_0 on the maximal stream broadening. (Channel dimensions d_0 and s constant., gravitational spinning)

Experiment No	Channel dimensions d_0 cm	s cm	Parameters of flow V_0 cm/sec	D sec^{-1}	t m sec	Maximal broadening Q
Polycapronamide $\vartheta = 275°$ C						
A 25/1	0.05	0.02	24.7	3940	0.811	0.42
A 26/1	0.05	0.02	36.0	5760	0.555	0.68
A 27/1	0.05	0.02	53.7	9950	0.373	0.90
A 28/1	0.05	0.02	77.3	12400	0.259	0.95
Polystyrene $\vartheta = 280°$ C						
P 41	0.10	0.29	6.67	535	43.5	1.36
P 43	0.10	0.29	20.0	1605	14.5	1.99

Table 3

Effect of channel length on the maximal broadening. (Intensity of flow, channel diameter, temperature constant)

Experiment No	Channel dimensions d_0 cm	s cm	Flow parameters V_0 cm/sec	D sec^{-1}	t m sec	Maximal broadening Q
Polycapronamide $\vartheta = 275°$ C						
A 17a	0.05	0.019	23.7	3680	0.796	0.545
A 16b	0.05	0.037	21.2	3110	1.745	0.494
A 22b	0.05	0.110	23.7	3720	4.600	0.320
A 17c	0.05	0.019	70.7	11000	0.266	1.174
A 16c	0.05	0.037	65.0	9550	0.570	0.822
A 22c	0.05	0.110	70.7	11000	1.560	0.522
Polystyrene $\vartheta = 280°$ C						
P 33	0.05	0.005	26.0	4200	0.191	3.40
P 45/1	0.05	0.019	26.0	4200	0.731	2.41
P 38/1	0.05	0.110	26.0	4200	4.23	2.25

noted that in both cases (W = const. or d_0, s = const.) an increase of velocity V_0 is always combined with a decrease of time t. For this reason another series of experiments has been carried out. The intensity of flow W, temperature ϑ, channel diameter d_0 (hence V_0 and D) have been held constant whereas the channel length s (and time t) varied. The results are shown in table 3.

The maximal broadening increases with decreasing time t. It is an evidence for the elastic (but not necessarily *pure elastic*) mechanism. The log Q data plotted versus t do not form any straight line as required from eq. [4a]. It may be due as well to the superposition of elasticity and disorientation effects as to more complicated relaxation mechanism (variable relaxation time). The first event suggested by *Kast* for cellulose solutions (6) is very probable; plotting log $(Q - Q_{0r})$ vs. t *Kast* obtained a linear dependence. Our results do not allow to draw any further conclusions about the mechanism of stream broadening. For this purpose more precise experiments in a wider range of time t are needed.

The significance of temperature effects is connected with variation of modulus E and relaxation times τ and τ^*. Since E, τ and τ^* decrease with temperature, an increase of maximal broadening with decreasing temperature of melt may be expected.

For the technical reasons it was not possible to carry out the low-temperature experiments in thermostatic conditions. The first photographs were made at controlled, initial temperatures (275° C for polycapronamide and 280° C for polystyrene). The next ones were made in equal time intervals after the heater has been switched off. So the temperature decreased gradually but uncontrolled. In the fig. 3 and 4 two series of successive photographs of polyamide and polystyrene stream are shown. The flow parameters and calculated Q values are given in the table 4.

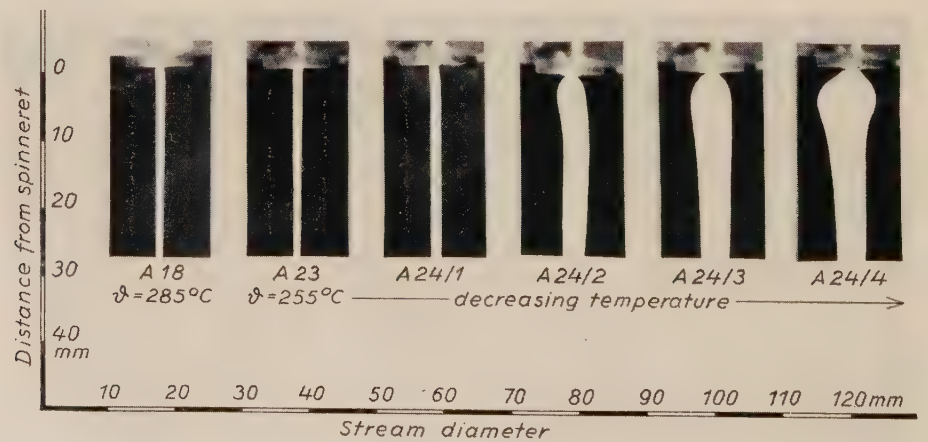


Fig. 3. Photographs of molten polycapronamide streams. W = const., d_0, l = const. Temperature decreasing. (Cf. table 4)

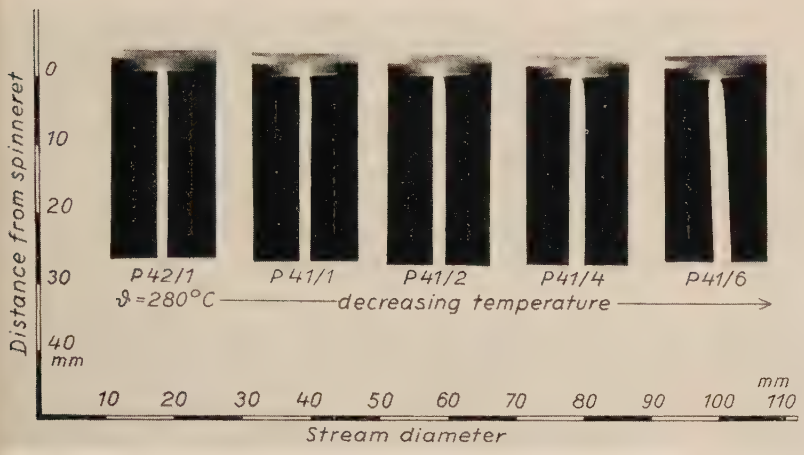


Fig. 4. Photographs of molten polystyrene streams. W = const., d_0, l = const. Temperature decreasing. (Cf. table 4)

From the photographs as well as from the table 4. strong temperature effects may be observed, as expected from theoretical considerations. It is characteristic that this effect in polyamide is much stronger and more steep than that in polystyrene. Since in both cases the photographs were made at about the same time intervals during the cooling, it is supposed that in the polar, crystallizing polyamide a rapid increase of relaxation times τ takes place as connected with solidification ($t_f \cong 215°$ C). An increase of relaxation times in the non-polar, amorphous polystyrene ($t_m \cong 80°$ C) is less rapid.

From the data given in the table it may be also seen for polyamide that in temperatures above 255° C practically no change of stream broadening takes place. The maximal broadening in these temperatures is also rather small as compared with those in lower temperatures.

Table 4

Effect of decreasing temperature on the maximal stream broadening. (Intensity of flow W and channel dimensions d_0, s constant)

Experiment No	Flow parameters V_0 cm/sec	D sec^{-1}	t msec	Melt temperature ϑ ° C	Maximal broadening Q
			Polycapronamide		
A 18	6.70	544	43.4	285	0.33
A 19	6.70	544	43.4	275	0.31
A 20	6.70	544	43.4	265	0.35
A 23	6.85	557	42.4	255	0.40
A 24/1	6.85	557	42.4	gradual decrease from 255° ↓	0.98
A 24/2	6.85	557	42.4		12.3
A 24/3	6.85	557	42.4		26.7
A 24/4	6.85	557	42.4		61.5
			Polystyrene		
P 42/1	6.70	544	43.4	280	1.12
P 41/1	6.70	544	43.4	gradual decrease from 280° ↓	1.36
P 41/2	6.70	544	43.4		1.51
P 41/3	6.70	544	43.4		1.85
P 41/4	6.70	544	43.4		2.40
P 41/5	6.70	544	43.4		4.22
P 41/6	6.70	544	43.4		5.81

In low temperatures also some special phenomenon connected probably with long relaxation times was observed. It was the irregular flow resulting in rough fibres. In some cases also screw shaped fibres resulting in rough fibres. The irregularity of flow in molten polymers as observed by *Bagley* (7) and *Tordella* (8) occurs when a definite minimal flow rate (velocity gradient), or maximal temperature is exceeded. For our polyamide rough fibres appeared at ca. 220° C and $D = 550$ sec^{-1} and disappeared in higher temperatures or lower gradients. In the fig. 5. such fibres compared with normal (smooth) ones are shown.

In polystyrene the rough fibres were obtained at 266° C and $D = 12000$ sec^{-1}. An appearance of screw-shaped fibres seems to be connected rather with a dissymmetry of channel cross-section or with impurities

Fig. 5. Smooth, rough and irregular fibre from polycapronamide as obtained in gradually decreasing temperature of melt

in the channel. Some screw-shaped fibres from polystyrene are shown in fig. 6.

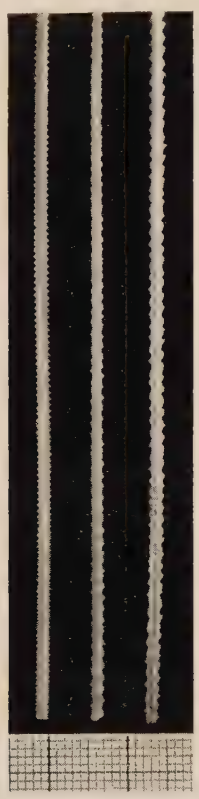


Fig. 6. Screw-shaped fibres from polystyrene

The effect of take-up velocity V_E on the stream broadening Q was investigated on various polymers (table 5).

Table 5

Effect of take-up velocity V_E on the maximal broadening Q. (Intensity of flow, channel dimensions, temperature constant)

Experiment No.	Flow parameters V_0 cm/sec	D sec^{-1}	t msec	Take-up velocity V_E cm/sec	Maximal broadening Q
	Polycapronamide $\vartheta = 275°$ C				
A 12	1.63	63	490	197	0.30
A 11	1.63	63	490	635	0.26
A 13	1.63	63	490	1095	0.26
A 14	1.63	63	490	3167	0.29
A 16b	21.1	3110	1.745	83	0.50
A 16a	21.1	3110	1.745	1093	0.46
	Polystyrene $\vartheta = 280°$ C				
P 41	6.70	544	43.4	83	1.36
P 42	6.70	544	43.4	1093	1.12
P 44/1	80.3	12850	0.236	150	3.35
P 44/2	80.3	12850	0.236	1093	2.02
	Polyethylene terephthalate $\vartheta = 280°$ C				
T 31	6.70	544	43.4	150	0.09
T 32	6.70	544	43.4	1099	0.11

In polyamide and polyester the take-up velocity practically does not affect the maximal broadening of melt stream. On the contrary in the high viscous polystyrene the broadening evidently decreases with the velocity V_E. The origin of this behaviour seems to be the long relaxation time of polystyrene as compared with those of polyamide and polyester and a viscoelastic deformation rather than viscous traction.

Profile of stream, velocity and velocity gradient

The profiles of stream nearby the spinneret are shown in fig. 7–9. The maximum of diameter is placed in a distance of several millimeters from the exit of spinneret channel. The maximum is shifted into the longer distances l_{max} when the velocity V_0 is higher and the temperature lower.

The differences in the maximal broadening Q and the position of maximum l_{max} are particularily apparent in fig. 8 and 9, where the profiles for gradually cooled melts have been shown.

The linear stream velocities calculated according to the continuity equation have

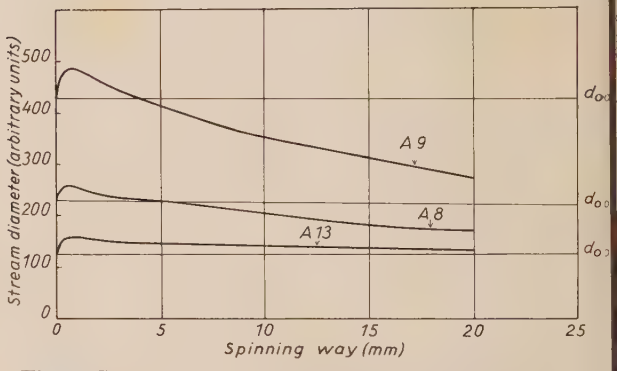


Fig. 7. Stream profiles nearby the exit from spinneret channel. Effect of channel diameter d_0. (polycapronamide, cf. table 1)

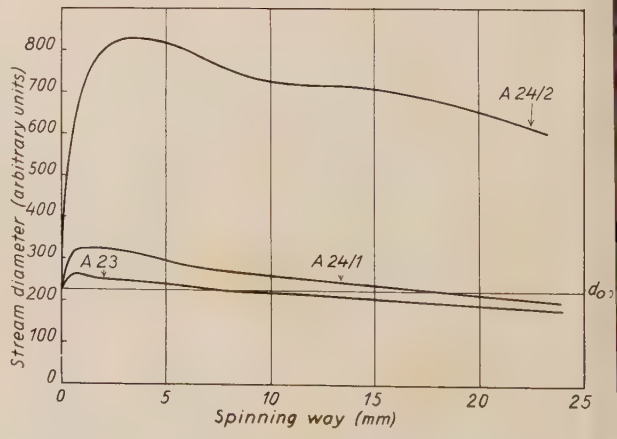


Fig. 8. Stream profiles nearby the exit from spinneret channel. Effect of gradually decreasing temperature. (polycapronamide, cf. table 4)

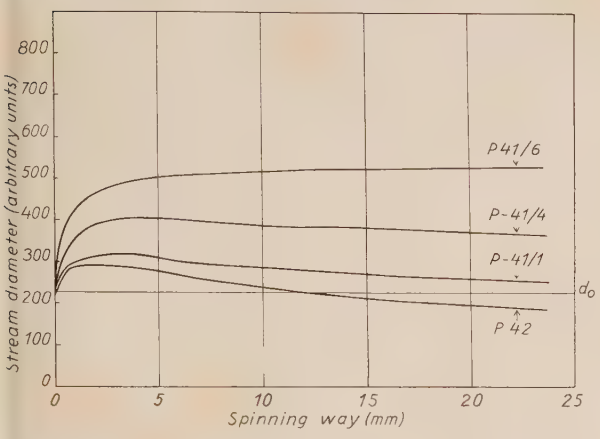


Fig. 9. Stream profiles nearby the exit from spinneret channel. Effect of gradually decreasing temperature. (polystyrene, cf. table 4)

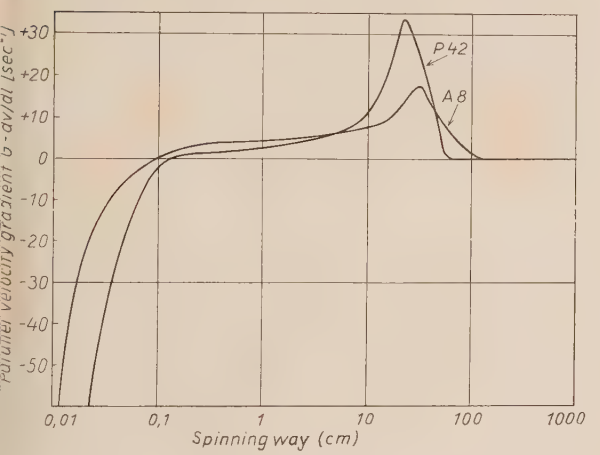


Fig. 10. Velocity gradient – spinning way dependence plotted in logarithmic scale for polycapronamide (A 8) and polystyrene (P 42). Spinning conditions for series A 8 and P 42 see previous paper (1)

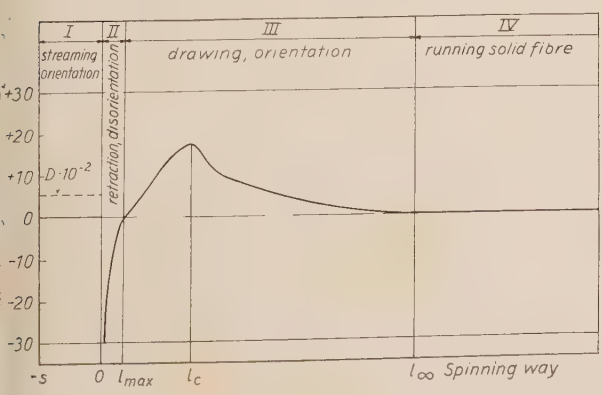


Fig. 11. Scheme of the spinning process based upon the distribution of velocity gradients along the spinning way. The scale of l in the interval $(-s, l_{max})$ extended 100×. (dotted line – transverse velocity gradient D)

minima corresponding to the maxima of stream diameter. The velocity gradient $G = dV/dl$ begins with high negative values, increases passing zero at maximum diameter, then increases in positive values, reaches maximum and falls to zero as shown in the results presented in the former paper. The complete velocity gradient curves for polyamide and polystyrene, drawn in an arithlog scale are shown in fig. 10.

Hence the whole process of spinning may be divided into 4 parts which are realized in successive sections of the spinning way (see fig. 11).

Section I. $(-s, 0)$ (within the spinneret channel). The mean velocity along the channel is constant, hence $G = dV/dl = 0$. However a transverse velocity gradient $D = dV/dr$ is positive and amounts to $10^2 \div 10^5$ sec^{-1}. A streaming orientation as a result of an action of the velocity field is produced.

Section II. $(0, l_{max})$ (stream broadening). The velocity gradient G is negative, hence a retraction of polymer melt and a disorientation of macromolecules parallelized within the channel take place.

Section III. (l_{max}, l_∞) (drawing). The velocity gradient is positive and amounts to $0 \div 50$ sec^{-1}. An orientation of macromolecules results. In the distance l_c from spinneret the velocity gradient G reaches maximum, what is probably connected with a structural transformation in the molten polymer. After the maximum velocity gradient falls to zero at $l = l_\infty$. The effects produced in the section III are of principal importance for fibre properties.

Section IV. (l_∞, L) (running solid fibre). The velocity is practically constant, hence velocity gradient $G = 0$. The orientation of macromolecules is no more produced. In this section no important effects are to be expected, only the cooling of fibre, which has been formed in the first sections, is continued. The length of this section should not affect the properties of fibre.

The stream broadening, i. e. a decrease of velocity and negative velocity gradient is a direct confirmation for the opinion that the streaming orientation produced in the spinneret channel does not affect the orientation of a fibre. The primary orientation due to the flow through the channel disappears evidently in the first parts of the spinning way after the exit from the channel (section

II). Such an assumption has been taken by us in the studies of orientation but it seems now to be proved also with regard to velocity field.

The experiments make possible also to compare the order of magnitude of the velocity gradients acting within the spinneret channel and those in traction of polymer stream. It may be seen that the last are several orders lower than the first ones and usually their maximal values do not exceed $10 \div 50$ sec^{-1}. The parallel velocity gradients $G = dV/dl$ at any rate are many orders lower than the critical gradients D for the flow curve. Hence an interpretation of the process of spinning in terms of shearing and the corresponding flow curves is obviously incorrect (see remarks in the previous paper).

From the technological point of view the stream broadening seems to be rather an undesirable phenomenon. The maximum of cross-section can lead to an appearance of uneven fibres. Particularily dangerous are conditions where an irregular flow occurs (low temperatures, very high velocity gradients within the spinneret channel). Such conditions should be carefully avoided in technology.

Conclusions

The stream broadening observed in polymer melts when extruded through short capillaries (spinneret channels) is a process with a relaxation mechanism. From the two possibilities discussed in this paper: elasticity and disorientation, the first one has been experimentally proved. It is however an open question whether the mechanism consists of a pure elastic but non-Maxwellian relaxation or of both elasticity and disorientation effects. The effects observed by us on some molten polymers are closely analogous to those found by other authors on fibre-forming polymer solutions. Hence a general character of the investigated phenomenon is postulated and the stream broadening suggested to be a regular behaviour of viscoelastic, macromolecular liquids flowing through short and thin channels.

The stream broadening connected with an occuring of *negative velocity gradient* must be accompanied by a disorientation of macromolecules which have been parallelized within the spinneret channel. Hence this primary orientation should not affect the orientation of fibre produced in the further parts of spinning way.

The maximal parallel velocity gradients do not exceed $10 \div 50$ sec^{-1} in the range of spinning conditions examined in this work. Since the transverse velocity gradients occuring within the spinneret channel are of the order $10^2 \div 10^5$ sec^{-1} it is not possible to compare these two velocity fields. An interpretation of the spinning in terms of transverse velocity gradients and the flow curves obtained for shearing is incorrect in principle.

The process of fibre formation consists of four parts:

1. flow through the spinneret channel (shearing, streaming orientation)
2. stream broadening after the exit from the channel (retraction, disorientation)
3. drawing (traction) of the polymer stream accompanied by an orientation of macromolecules.
4. running of a solid, formed fibre without deformation.

This scheme is postulated to be general for the spinning process as such, regardless of the chosen spinning procedure (melt-, wet- or dry-).

Summary

The process of stream broadening as observed in molten polymers spun into fibres has been investigated. It has been established that the maximal broadening existing in the first millimeters below the spinneret increases with a mean velocity within the channel, and mean velocity gradient $D = dV/dr$, decreases with melt temperature and the length of channel. The experiments have been carried out on molten polycapronamide and polystyrene. The explanation of the mechanism of the observed phenomenon has beeen based on the relaxation effects: elasticity of the melt and disorientation of macromolecules.

The significance of this phenomenon for the theory of fibre formation has been discussed and the general scheme of fibre spinning given as based on the changes of parallel velocity gradient $G = dV/dl$ along the spinning way.

Zusammenfassung

Der Prozeß der Zwiebelbildung, wie er bei geschmolzenen Polymeren beim Spinnen zu Fasern beobachtet wird, wurde untersucht. Es ließ sich feststellen, daß die maximale Verbreiterung, die in den ersten Millimetern hinter der Spinndüse auftritt, mit der mittleren Geschwindigkeit im Spinndüsenkanal und mit dem mittleren Geschwindigkeitsgradienten $D = dV/dr$ ansteigt und daß sie mit der Schmelztemperatur und der Länge des Düsenkanals abnimmt. Die Versuche wurden an geschmolzenem Polycapronamid und Polystyrol durchgeführt. Die Erklärung des Mechanismus des beobachteten Phänomens wurde auf Relaxationseffekte begründet: Elastizität der Schmelze und Desorientierung der Makromoleküle.

Die Bedeutung dieses Phänomens für die Theorie der Faserbildung wird diskutiert und ein allgemein gültiges Schema für das Spinnen von Fasern gegeben, das auf die Änderungen des parallelen Geschwindig-

keitsgradienten $G = dV/dl$ längs des Spinnweges gegründet ist.

References

1) *Ziabicki, A., K. Kędzierska,* Kolloid-Z. **171**, 51 (1960).

2) *Ziabicki, A., K. Kędzierska,* Proceedings of the VI. Congress of Polish Chemical Society, Warszawa (September 1959).

3) *Kast, W.,* Forschungsber. Wirtsch. Verkehrsmin. Nordrhein-Westf. No. 93 (Köln und Opladen 1954).

4) *Klare, H., A. Gröbe,* Faserforschg. Textilt. **6**, 97 (1955).

5) *Pupke, H.,* ibid. **2**, 440 (1951).

6) *Kast, W.,* (private informations).

7) *Bagley, E. B., I. M. Cabbott, D. C. West,* J. Appl. Physics **29**, 109 (1958).

8) *Tordella, J. P.,* ibid. **27**, 454 (1956).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Universität Marburg/Lahn

Neue Einblicke in den Ablauf der Kristallisation von Polymeren

Spezifische Wärme von Polyisocyanat-Kautschuk

Von F. H. Müller und H. Martin

Mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

In einer zurückliegenden Arbeit wurde über thixotropes Verhalten polymerer Substanzen berichtet (1): ein Polyurethan, vernetzt mit Isocyanat, sogenannter I-Kautschuk, verliert seine Steifigkeit, wenn man es auf Temperaturen über etwa 40° C erwärmt oder wenn man es bei Zimmertemperatur mechanisch beansprucht, z. B. isotherm quetscht. Es wird zu einem weichen Gummi. Im Laufe von einigen Stunden oder Tagen gewinnt es die ursprüngliche Steifigkeit zurück.

Röntgenaufnahmen zeigen, daß dieses Sonderverhalten auf einer Kristallisation beruht. Das gelagerte Material ist durch Kristallite versteift. Bringt man diese zum Aufschmelzen, so resultiert ein weicher Gummizustand, der erst mit erneuter Ausbildung der Kristallite wieder zum steifen Zustand zurückgebildet wird. Das Schmelzen der Kristallite erfolgt rasch oberhalb 40° *oder auch* durch mechanische Beanspruchung des Materials. Die Kristallisation bei Zimmertemperatur dagegen ist ein viel langsamerer Vorgang; sie kann je nach Struktur und Vernetzung Stunden oder Tage erfordern.

Messungen von spezifischen und latenten Wärmen geben über diesen Vorgang offensichtlich weitere Möglichkeiten zu detaillierten Einblicken. Darüber berichtet das Folgende.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem an anderer Stelle genauer beschriebenen Gerät durchgeführt, das zusammengehörige Temperaturen des Materials und die spezifische Wärme bzw. latente Wärmetönungen aufzeichnet (2).

Die etwa $^1/_2$ g schwere Probe, ein kleiner Ausschnitt aus einer Platte von 1 mm Dicke, wird zeitlich linear aufgeheizt. Die Probe ist keinerlei zusätzlichen Vorbehandlung außer dem Schneiden unterworfen. Der lineare Temperaturanstieg ist zur Kontrolle und als Temperaturskala mitregistriert. Die eigentliche Meßkurve zeigt als Differenz gegen eine Nullinie Temperaturunterschiede, die proportional zur spezifischen Wärme sind (bis auf gewisse Korrekturen). Den Anlaufvorgang sowie das Auslaufen zur Nullinie muß man abtrennen (s. Abb. 1). Latente Wärmen sind als Maxima und Minima (absorbierte oder freiwerdende Wärme) auf die Registrierung der spezifischen Wärme aufgesetzt. Ihr Betrag ist proportional der Größe der entsprechenden Fläche.

Als Material diente im Prinzip ein gleiches Produkt wie seinerzeit, ein sogenannter I-Kautschuk aus der Produktion von Troisdorf. Im Ausmaß seiner Kristallisation und im Zeitverhalten weichen diese neuen Proben jedoch etwas ab; die Thixotropie ist nicht so ausgeprägt und auffällig wie bei dem seinerzeitigen Material. Auch diese Probe enthielt Ruß als Füllstoff. Zu allen Messungen wurde dieselbe Probe verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug stets 0.27° C/min.

Die Röntgendiagramme wurden mit einer üblichen Faserkamera und Cu-K-Strahlung an einem Gerät von C. H. F. Müller, Mikro 111 gewonnen. Sie sollten nur nur qualitativ die Veränderung der Kristallinität bestätigen.

Ergebnisse

Bei dem lange gelagerten Material zeigt die Registrierung (Abb. 1) ein ausgeprägtes Maximum mit der Spitze bei etwa 38° C. Dieses entspricht dem Aufschmelzen der Kristallite. Die etwa 10 Minuten bei ungefähr 60° C getemperte Probe wurde rasch auf 20° abgekühlt und anschließend einer zweiten Messung unterworfen. Das Maximum ist nunmehr bis auf einen geringfügigen Rest verschwunden (Abb. 2). Das zugehörige Röntgendiagramm besitzt den Charakter einer amorphen Substanz. Innerhalb dieser kurzen Zeiten war also nur eine geringfügige Kristallisation eingetreten, wieder aber an der gleichen Stelle.

Läßt man erweichtes Material jedoch vor der Messung 24 Stunden bei Zimmertemperatur lagern, dann zeigt sich erneut eine zum Aufschmelzen zugehörige Wärmetönung. Wenn auch die Spitze der Kurve wieder etwa bei 38° liegt (vielleicht 1° darunter), so scheint doch auch unterhalb dieser Temperatur schon eine beträchtliche latente Wärme frei zu werden (Abb. 3).

Um letzteres exakter zu sehen, wurden die weiteren Messungen nicht von Zimmertemperatur ab, sondern von wesentlich niedrigerer Anfangstemperatur aus durchgeführt, damit der Anlaufvorgang der Messung nicht mehr mit den interessierenden Vorgängen zusammenfällt. Eine Vorkühlung des Gerätes mit flüssiger Luft gestattet, die Messungen bei − 100° C zu beginnen.

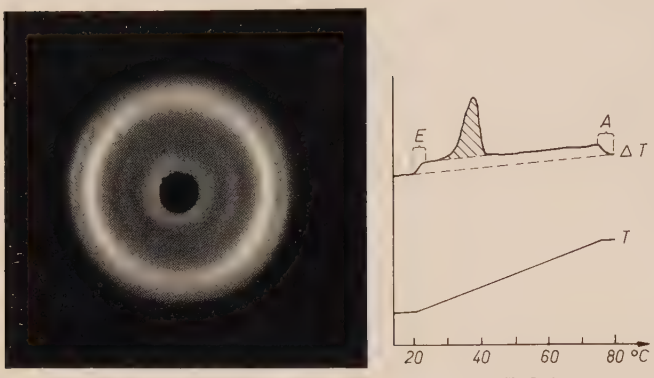


Abb. 1. Spezifische Wärme von gelagertem Polyisocyanat-Kautschuk. Untere Kurve Temperaturanstieg, obere Kurve Verlauf der Wärmeaufnahme proportional der spezifischen Wärme mit aufgesetzter Fläche, proportional zur Schmelzwärme im Schmelzbereich. E = Einlauf, A = Auslauf der Messung. Links daneben das Röntgendiagramm, scharfe Ringe

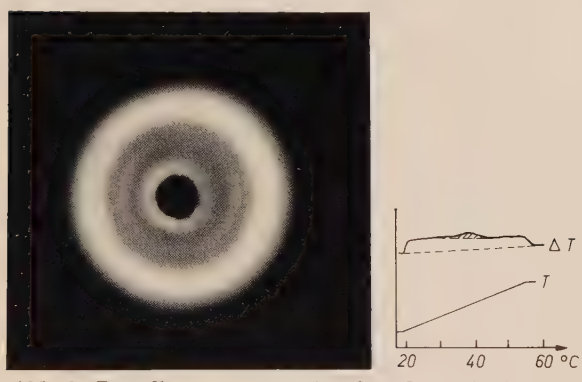


Abb. 2. Dasselbe, gemessen eine Stunde nach dem Aufheizen. Links daneben Röntgendiagramm mit amorphem Ring

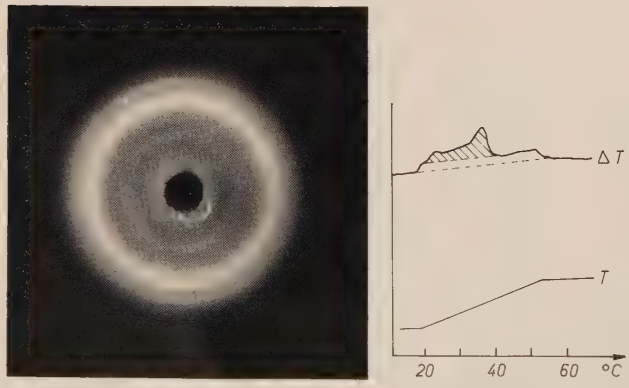


Abb. 3. Dieselbe Probe, gemessen nach 24 Stunden Lagerung bei Zimmertemperatur. Links daneben Röntgendiagramm. Wiedererscheinen der scharfen Ringe

Vollständig erweichtes Material, im Kalorimeter mit 1° C/min auf − 100° abgekühlt und von da an mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,27° C/min erwärmt, ergibt einen Kurvenverlauf gemäß Abb. 4. Man sieht ein Minimum bei − 10° und ein Maximum mit der Spitze bei + 35° C. Die Höhe ist geringer, der Ablauf des Vorgangs über einen breiteren Temperaturbereich verteilt. Außerdem zeigt diese Registrierkurve eine kleine Stufe bei etwa − 30°, leider gerade während der Überschneidung mit der Registrierung des Temperaturanstiegs und darum nicht auffällig hervortretend.

In gleicher Weise behandeltes Material, jedoch vor der Messung 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur gelagert, läßt das Minimum bis auf eine geringfügige Ausbeulung der Kurve nach unten verschwinden. Die Aufschmelzkurve aber bildet ein bei 23° liegendes Nebenmaximum aus (Abb. 5). Gerade dieses Nebenmaximum wird bei Abb. 3 in der Erfassung vom Anlaufvorgang gestört.

Noch ausgeprägter wird das Nebenmaximum nach einer zehntägigen Lagerung bei 20°, wobei dieses sich mit seiner Spitze nach etwa 28° verschoben hat. Die Lage des höheren Maximums dagegen bleibt in allen diesen Fällen immer konstant bei der Temperatur von 38° stehen (Abb. 6). Auch hier tritt noch eine schwache Durchbiegung der Registrierkurve im Bereich zwischen − 20° und 0° auf.

Diskussion

Im groben betrachtet beweisen diese Messungen von einem anderen Standpunkt aus erneut, daß die auf-

fällige Änderung der mechanischen Eigenschaften dieses Materials durch Kristallisation verursacht wird. Die bei Zimmertemperatur nach Erweichung sich wieder langsam aufbauende Kristallisation läßt ein Verhalten entstehen, das mit Thixotropie Analogien besitzt und deshalb seinerzeit als hochpolymere Thixotropie bezeichnet wurde.

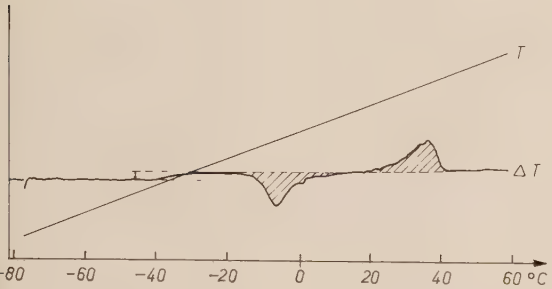


Abb. 4. Dieselbe Probe, nach Aufschmelzen abgekühlt auf — 100° und von da an gemessen

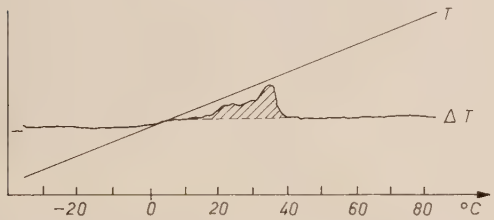


Abb. 5. Dieselbe Probe nach 24 Stunden Lagerung bei Zimmertemperatur, ab — 40° gemessen

ausgebildet sind. Das zeigen am klarsten Minimum und Maximum aus Abb. 4. Dabei liegt die Spitze des Maximums noch etwas tiefer als 38° C bei etwa 35° C, die rechte Flanke ist flacher. Wenn jedoch das Material auch nur 24 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert ist, erhält die rechte Flanke schon fast die endgültige Steilheit, und das Maximum wandert nach 37 bis 38° hin. Andererseits tritt bei etwa 23° C ein sekundäres Maximum hervor, das offensichtlich durch Heranziehen aus dem Bestand des unteren linken Flügels entsteht, und dieser Vorgang des Weiterwachsens dieses zweiten Maximums auf Kosten solcher Kristallite am unteren Kristallisationsende wird noch deutlicher nach zehntägiger Lagerung. Nach sehr langer Lagerung ist erst ab 30° C aufwärts Schmelzwärme zu beobachten.

Dieser Vorgang bedeutet aber nichts anderes, als daß offensichtlich kleinere Bereiche

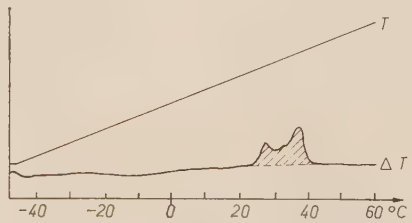


Abb. 6. Dieselbe Probe nach Lagerung von 10 Tagen bei Zimmertemperatur ab — 40° gemessen

Die thermische Analyse der Kurven zeigt aber noch mehr. Sie läßt erkennen, daß der Wiederaufbau des partiell-kristallinen Zustandes bei Zimmertemperatur, wie er nach langer Wartezeit vorliegt, sich erst langsam herausbildet.

Bekanntlich wird das Auftreten eines Erweichungs- oder Schmelzintervalles bei partiell-kristallisierten Hochpolymeren heute so aufgefaßt, daß infolge der Verteilung der Kristallitgrößen die Schmelztemperatur der verschiedenen Kristallite streut. Kleinere kristalline Bereiche schmelzen bei tieferen Temperaturen als größere. Die Verteilungsbreite einer Aufschmelzkurve ist also in gewisser Hinsicht ein Abbild der Verteilungsbreite der Kristallitgrößen. Wenn man unter diesem Gesichtspunkt die Kurven der spezifischen Wärme diskutiert, dann würde dies bedeuten, daß sich sehr rasch, sobald die Segmentbeweglichkeit es zuläßt, eine Kristallinität aufbaut, bei der zunächst sehr viele Bereiche, im Mittel nur wenige große, schon häufiger etwas kleinere, sehr häufig aber auch Bereiche in Gestalt einer Art Keime jeweils zu größeren zusammenwachsen, gleichsam koaleszieren. Dabei ist *das Zusammenwachsen zweier sehr kleiner Bereiche* hinsichtlich der bei der Lagerung vorhandenen Beweglichkeit bei Zimmertemperatur *viel häufiger als das Zusammenwachsen von schon größeren Kristalliten* zu noch größeren Bereichen. Das Ganze ist also ein über lange Zeiten laufender Umordnungsprozeß in der Kristallitverteilung. Aus einer rechnerischen Analyse der Kurven sollten sich die Geschwindigkeiten dieser Umordnungsprozesse im einzelnen analysieren lassen.

Die Flächen zwischen den Maxima und der als gradlinig durchgezogenen Kurve der spezifischen Wärme sind ein Maß für die latente Wärmetönung und damit etwa auch für die gesamte vorliegende Kristallinität. Die Planimetrierung zeigt, daß die diesbezügliche Fläche der steilen Zacke von Abb. 1 nach Lagerung von 24 Stunden bzw. 10 Tagen die gleiche ist, sie erhöht sich also in den späteren Stadien praktisch nicht mehr. Es findet nur eine Umordnung der Kristallite statt.

Die während der Aufheizung ab – 100° sich bei etwa – 10° ausbildende Kristallinität ist mit 80% der nach langer Lagerung erreichten zu beziffern. In Abb. 4 sind dabei die Flächen des Kristallisierens und des Schmelzens im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, es schmilzt dasselbe auf, was bei – 10° kristallisiert[1]). Die kleine Stufe bei – 30° bedeutet den Übergang vom Glaszustand zu einem viskoelastischen Zustand, dessen Mikroviskosität aber erst ab – 20° langsam eintretende Kristallisation zuläßt. Naturgemäß hängt der Grad der Kristallisation von Wartezeit bzw. Aufheizgeschwindigkeit ab. Schnelles Aufheizen oder sehr kurze Wartezeit (1 Stunde in Kurve Abb. 2) nach Aufschmelzen führt wie in Abb. 2 nur zu 20% der maximal möglichen Kristallinität. Gewisse Nachwirkungen bleiben offensichtlich im Tieftemperaturbereich um – 10° auch nach ziemlich langer Lagerung noch bestehen.

Diese Aussagen scheinen uns das bisher Bekannte über die Kristallisation Hochpolymerer wesentlich zu ergänzen. Sie sind in dieser Weise mit röntgenographischen Methoden wohl kaum (3), mit elektronenmikroskopischer Ausmessung vermutlich noch weniger erfaßbar. Sie hängen auch engstens mit sonst bekannten Nachwirkungseffekten an partiell kristallinen Hochpolymeren wie Polyamid und Polyäthylentherephthalat usw. zusammen, die man in dielektrischen und mechanischen Eigenschaften als Zeiteffekte finden kann. Weitere Versuche sind im Gang.

Wir danken der Research Corporation für die Unterstützung bei Aufbau und Entwicklung der Meßmethode. Wir danken der Dynamit-AG, Troisdorf, für die Überlassung der Proben.

Zusammenfassung

Bei dem Versuch, die hochpolymere Thixotropie an mit Isocyanat vernetzten Polyurethanen in weiterer Weise durch Messung der spezifischen Wärme zu analysieren, stellte sich heraus, daß die Ausbildung der Kristallisation nicht sofort in der endgültigen Größenverteilung der Kristallite erfolgt. Vielmehr sind im Anfangsstadium offensichtlich auch sehr viele kleine und kleinste Kristallitbereiche, z. T. Keime, vorhanden, die in einem *nachträglichen Umlagerungseffekt* in den Endzustand der Kristallisation übergehen. Diese Feststellung dürfte einen neuen, für die Kristallisation von Hochpolymeren bisher noch nicht beachteten Aspekt bringen.

Schrifttum

1) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **112**, 1 (1949).
2) *Martin, H.* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. (im Druck).
3) Vgl. *H. Halboty, H. G. Kilian* u. *E. Jenckel*, Kolloid-Z. (im Druck).

[1]) Die Fläche bei — 10° beträgt 92, die bei 38° C 95 mm². Die geringe Differenz mag reell sein und anzeigen, daß während der Abkühlung der Probe auf die Ausgangstemperatur — 100° schon etwas Kristallisation entstanden ist.

Aus dem Laboratorium der Membranfiltergesellschaft GmbH, Göttingen und dem Institut für Mikrobiologie der Universität Göttingen

Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen

Von K. H. Maier und E. A. Scheuermann

Mit 24 (darunter 7 farbigen) Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

In dieser Zeitschrift wurden in den letzten Jahren einige Arbeiten über das Strukturbild (1–9) teildurchlässiger Membranen veröffentlicht, die sich vorwiegend auf elektronenoptische Abbildungen des Membrangefüges stützen. Auf Grund eines umfangreichen Bildmaterials konnte der Nachweis geführt werden, daß diesen Membranen eine schaumartige Struktur zugrundeliegt, die aus einem System miteinander verbundener Hohlblasen besteht (Abb. 1). Hierin unterscheiden sich solche Membranen grundsätzlich von anderen dünnen flächenhaften Gebilden, wie Folien oder dünne Fritten.

Etwa gleichzeitig mit den erwähnten Arbeiten erschien im Rahmen der FIAT-Review eine Veröffentlichung von *Bergold* (10), in der elektronenoptische Darstellungen der Struktur von Baumwollfasern (Abb. 2a) und Zellwolle (Abb. 2b) gezeigt und diskutiert wurden. Die Übereinstimmung dieser Darstellungen mit der Struktur von Membranen war so augenscheinlich, daß der Rückschluß auf eine Gemeinsamkeit des Bildungsprozesses nahe lag.

Wie wir im weiteren noch zeigen werden, sind nicht nur Cellulosederivate, sondern ganz allgemein fadenmolekulare Stoffe mitt-

leren und höheren Polymerisationsgrades zur Bildung schaumartiger Porensysteme befähigt. Voraussetzung ist die Löslichkeit des gefügebildenden Rohstoffes in einem flüssigen Medium und die Einstellung von Bedingungen, die eine Gelierung des Systems ermöglichen. Unter diesen Umständen bilden sich

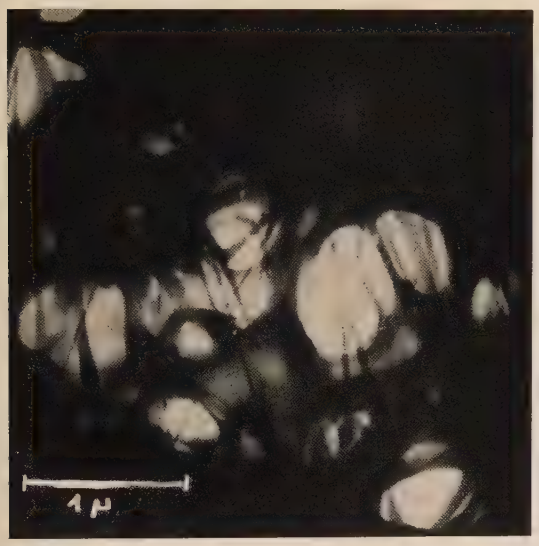


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Abbildung. Schnitt durch Membranfilter "mittel", Vergrößerung 21000fach

Abb. 2a. Elektronenmikroskopische Abbildung. Querschnitt durch ein Baumwollhaar

Membranstrukturen sowohl auf der Grundlage natürlicher Produkte, wie auch halb- und vollsynthetischer Polymerstoffe.

Die Bildung solcher Membranen auf der Grundlage von Celluloseestern erfolgt ganz allgemein durch Beschichtung ebener Unterlagen mit zähflüssigen Lösungen dieser Stoffe und nachfolgendes Abdunsten der flüchtigen Bestandteile. Man erhält so das Membranmaterial nach dem Austrocknen in Form von dünnen Filmen, die sich von ihrer Unterlage lösen lassen. Die Auswahl der Rohstoffe, die Zusammensetzung der Lösung, sowie die äußeren Faktoren, wie Klima und Verdunstungsgeschwindigkeit, bestimmen insgesamt die Eigenschaften der fertigen Membranen. Hierzu gehören in erster Linie der Feinheitsgrad, Hohlraumvolumen, mechanische Festigkeit und Formstabilität der erhaltenen Produkte. Für die Ausbildung der Membraneigenschaften sind dabei die kolloidchemisch wirksamen Faktoren der Lösungszusammensetzung von primär entscheidender Bedeutung gegenüber sekundären Einflüssen der äußeren Verdunstungsbedingungen. So ist es seit langem erfahrungsgemäß bekannt, zur Herstellung der Celluloseester-Lösungen ein Gemisch von sogen. „echten Lösern", wie Aceton oder Ester-Lösungsmitteln, mit „unechten Lösern", wie höheren Alkoholen, zu benutzen. Diese unechten Löser besitzen nicht das Vermögen, Celluloseester in Lösung zu halten, sondern lediglich die Fähigkeit, Quellung hervorzurufen. Allein oder in Mischung mit geringen Zusätzen von Wasser können sie daher auch als Fällungsmittel für den gelösten Feststoff angesehen werden.

Im weiteren soll zunächst über einige Beobachtungen berichtet werden, die sichtbar

Abb. 2b. Elektronenmikroskopische Abbildung. Teilquerschnitt durch Zellwolle

werden lassen, daß die Membranbildung kein einfacher Verdunstungsvorgang ist, sondern ein komplizierter Prozeß, der in mehreren aufeinanderfolgenden und sich überlagernden Teilabschnitten verläuft:

Verdunstung der Leichtsieder – Gelierung – synäretische Kontraktion der Gallerte – Kapillarentleerung – Austrocknung.

Die folgenden Untersuchungen über den Ablauf der Membranbildung wurden an Membranen vom Typ der Bakterienfilter mit einem mittleren Porendurchmesser von 500

Millimikron ausgeführt. Dies erschien uns auch deswegen zweckmäßig, weil dieser Typ im Hinblick auf seine strukturelle Eigenart besonders eingehend untersucht ist.

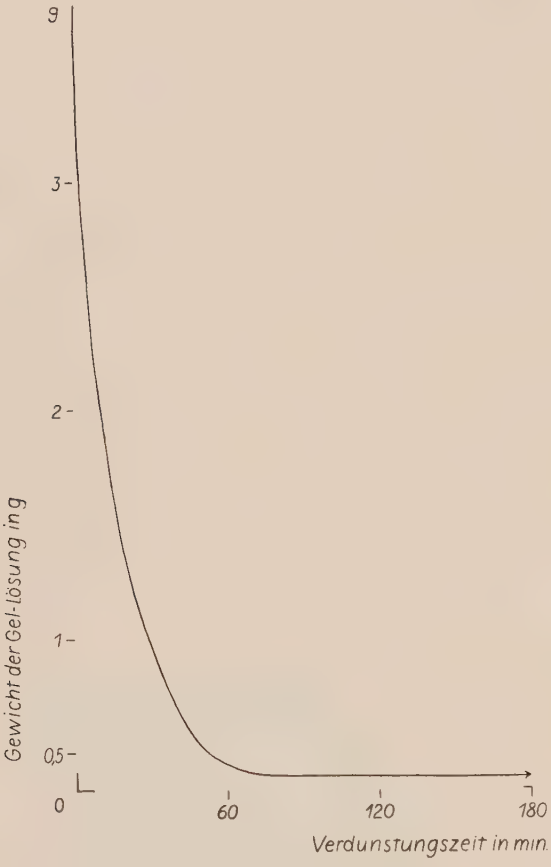


Abb. 3. Registrierter Verdunstungsverlauf einer Gel-Lösung

Versuchsbedingungen

Um zunächst in bezug auf den Einfluß der klimatischen Faktoren möglichst gleichbleibende Versuchsbedingungen zu schaffen, wurde die Abdunstung der flüchtigen Anteile der Celluloseester-Lösungen ausnahmslos in einem besonders eingerichteten Raum vorgenommen.

Dieser Raum mit einem Fassungsvermögen von 150 cbm war mit einer Klimatisierung versehen. Die Luftzufuhr erfolgte über eine Lochdecke mit extrem geringer Strömungsdichte, die Absaugung am Boden des Raumes, so daß eine wirbelfreie Verdunstungsatmosphäre gebildet wurde. Soweit nicht besonders vermerkt, betrug die Raumtemperatur 21 ± 1° C bei einer rel. Feuchtigkeit von 62 ± 2%.

Die Untersuchungen wurden vornehmlich in zwei Versuchsreihen durchgeführt, wobei einmal eine Beschichtungsfläche von 190 cm² verwendet und die Gleichförmigkeit der Beschichtung durch ein Wehr eingestellt wurde. Der Gewichtsverlust bei der Verdunstung wurde in diesem Fall mit einer empfindlichen Präzisionswaage bestimmt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine kleinere Beschichtungsfläche von 20 cm² benutzt und der Gewichtsverlust durch eine Analysenwaage Selecta mit

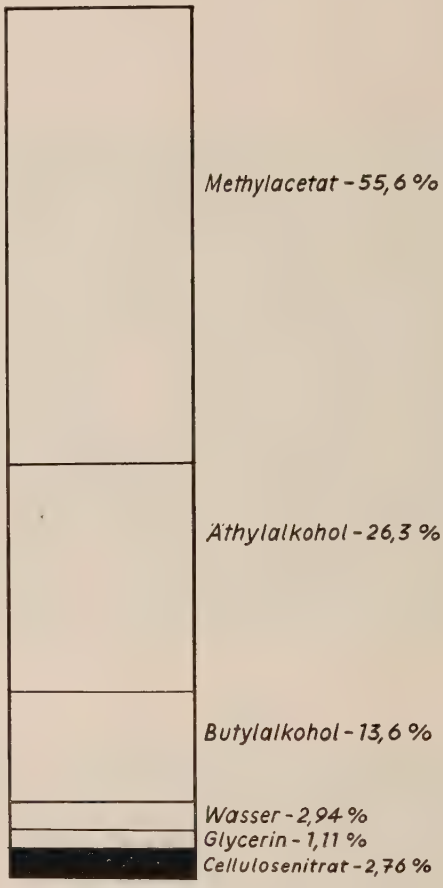


Abb. 4a. Schichtdicke der Beschichtungslösung im Verhältnis der Zusammensetzung

Abb. 4b. Schichtdicke der trockenen Membran mit 85% Hohlraumvolumen

Selbstschreibevorrichtung[1]) aufgezeichnet. Hierfür wurden sehr flache Glasschalen mit eingeschliffenem Deckel verwendet. In diese Rundschalen wurde eine abgemessene Menge Beschichtungslösung gegeben und die Lösung so lange mit dem Schliffdeckel zugedeckt, bis eine gleichförmige Beschichtung der Bodenfläche ausgebildet war. Diese Vorrichtung erlaubte, den Anfangspunkt des Verdunstungsvorganges (Abb. 3) exakt zu erfassen, und hatte den Vorteil der selbsttätigen und ungestörten Registrierung.

Die Schichtdicke in den aufeinanderfolgenden Stadien der Membranbildung wurde auf verschiedene Weise erfaßt. Im Anfangspunkt ließ sich die Schichtdicke von

[1]) Hersteller Sartorius-Werke AG, Göttingen.

annähernd 700 Mikron aus der Beschichtungsmenge rechnerisch ermitteln. Im zeitlichen Verlauf der Verdunstung und Schrumpfung wurde die Schichtdicke entweder mit einem handelsüblichen Schichtdickenmesser (Einteilung 5 μ, schätzbar 1–2 μ) oder durch Eintauchen einer Rasierklinge und nachfolgende optische Messung der sich markierenden Tauchzone bei schwacher Vergrößerung bestimmt.

Rohstoffe und Zusammensetzung der Beschichtungslösung

Als Ausgangsmaterial wurde ein handelsübliches Cellulosenitrat mit einem Stickstoffgehalt von 11,8 bis 12,3% benutzt. Die Veresterung entspricht daher etwa einem Cellulosedinitrat. Es handelte sich dabei um ein in seiner Fadenlänge teilweise abgebautes Produkt mit einem Polymerisationsgrad von DP = 250. Die Konzentration des Cellulosenitrats im Lösungsgemisch betrug 5,0%, d. h. wir haben im Bereich typischer Gel-Lösungen gearbeitet. Die von uns zur Beschichtung verwendete Lösung besaß folgende Zusammensetzung:

Cellulosenitrat	5,0	Gew.-%
Methylacetat	54,2	„
Äthylalkohol	23,7	„
Butylakohol	12,3	„
Wasser	3,3	„
Glycerin	1,5	„

Bei der Zusammensetzung ist der durch die Lösungsmittel eingeschleppte Wassergehalt bereits berücksichtigt.

Verdunstungszahlen der Lösungsmittel

Methylacetat	2,2	Leicht-Sieder
Äthylalkohol	8,3	Mittel-Sieder
Butylalkohol	33,0	Schwer-Sieder

Die obige Zusammenstellung gibt ein Bild von der Flüchtigkeit der verwendeten Lösungsmittel. Wir haben für die Verdunstungsanteile entsprechender Mengen Methylacetat, Äthylalkohol und Butylalkohol alleine, sowie für die Gemische dieser Partner auf gleicher Fläche und unter sonst gleichen Bedingungen keine wesentlichen Abweichungen beobachten können.

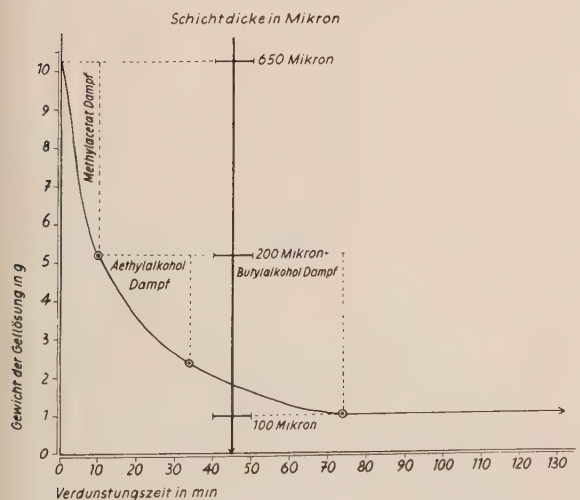


Abb. 5. Verdunstungsverlauf und Schichtdickenabfall der Gel-Lösung

Verdunstungsverlauf der Gel-Lösung

Für die einzelnen Versuche wurden bei einer Beschichtungsfläche von 190 cm² jeweils Mengen von 10–11 g Gel-Lösung aufgetragen. Die Mittelwerte aus sechs Verdunstungsversuchen sind in dem beigefügten Diagramm (Abb. 5) für den Abfall des ursprünglichen Gewichtes und der Schichtdicke aufgetragen.

Tabelle 1

Verdunstungszeit	Gewicht der Gellösung in g	Schichtdicke in Mikron
0	10,5	650
24″	9,5	—
50″	9,0	500
1′ 35″	8,5	—
2′ 05″	8,0	450
2′ 55″	7,5	350*)
4′ 0″	7,0	300
5′ 10″	6,5	280
6′ 40″	6,0	250
8′ 15″	5,5	220
10′ 30″	5,0	200
13′ 10″	4,5	180
16′ 15″	4,0	170
20′ 20″	3,5	155
24′ 10″	3,0	150
31′ 0″	2,5	135
38′ 30″	2,0	—
43′ 0″	1,75	125
47′	1,50	—
54′	1,25	115
74′	1,00	110
130′	0,99	—
15 Std.	0,82	100

*) Von diesem Meßpunkt an bezeichnen die angegebenen Werte die Schichthöhe der Gallerte ohne überstehende Flüssigkeitsschicht.

Unter der Annahme, daß die Verdunstung im wesentlichen in der Reihenfolge der Verdunstungszahlen erfolgt, ist auf Grund des Gewichtsverlustes die Abdunstung des leicht flüchtigen echten Lösers nach 10 min erfolgt. Ein ähnlich starkes Abfallen zeigt die Schichtdicke. Äußerlich gesehen ist dies von einer Eintrübung der zuvor klaren Gel-Lösung begleitet, die zunehmend opak wird und im Bereich von 3 bis 10 min in einen gallertigen Zustand übergeht.

Verdunstung und Gallertbildung werden in diesem Bereich jedoch bereits von einem zweiten charakteristischen Stadium der Membranentwicklung überlagert, einer selbsttätig erfolgenden Kontraktion, die deutlich rascher als die Abdunstung der noch verbleibenden unechten Löser erfolgt. Es kommt daher zur ausgeprägten Bildung einer Flüs-

sigkeitsschicht (Abb. 6) über der Gallerte[2]), die zeitweise 100 Mikron und mehr erreichen kann. Dies wird deutlich, wenn man die Beziehung Schichtdicke (Gallerte)/Gewicht in den einzelnen Meßpunkten in einem Dia-

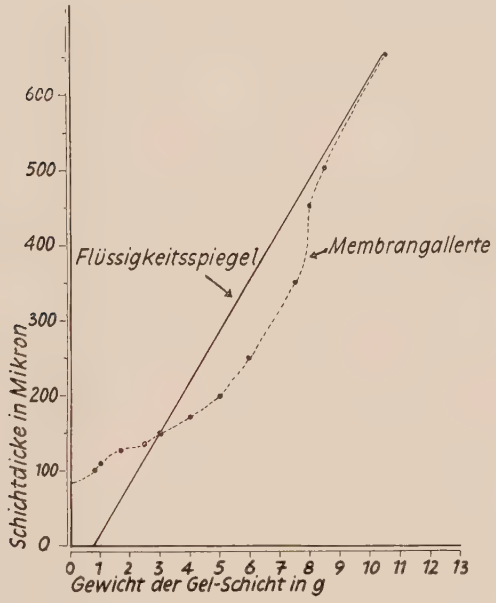


Abb. 6. Schichtdickenabfall einer gelierenden Lösung

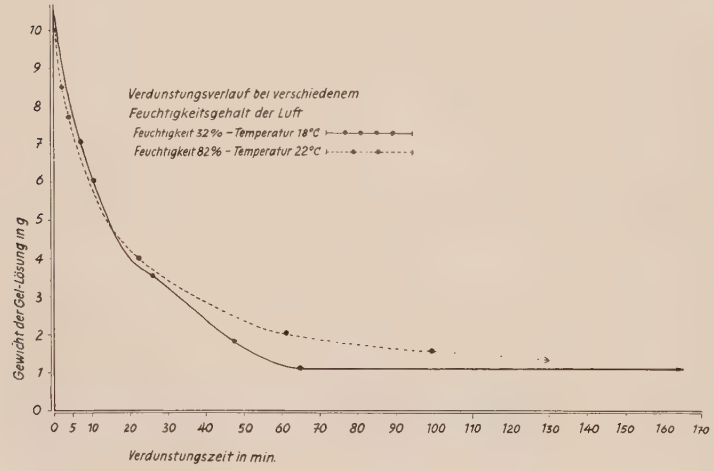

Verdunstungsverlauf bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft
Feuchtigkeit 32% – Temperatur 18°C
Feuchtigkeit 82% – Temperatur 22°C
Gewicht der Gel-Lösung in g
Verdunstungszeit in min.

Abb. 7. Verdunstungsverlauf bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft

gramm darstellt und die sich daraus ergebende Kurve mit der linearen Abhängigkeit vergleicht, die sich aus der berechneten Höhe des Flüssigkeitsspiegels und der zugeordneten Gewichte ergibt.

[2]) Bei einer Auftrennung der überstehenden Flüssigkeitsschicht durch Destillation findet man neben kleinen Anteilen Methylacetat vorwiegend die schwerer flüchtigen unechten Löser Äthyl- und Butylalkohol. Der Feststoffgehalt dieser Flüssigkeit liegt bei ca. 0,5%.

Im weiteren Verlauf bis etwa zur 33. Minute verlangsamt sich die Kontraktion bei gleichzeitiger Abdunstung der überstehenden Flüssigkeitsschicht. Der Prozeß tritt in das Stadium der beginnenden Kapillarentleerung, d. h. die Schicht beginnt weiß zu werden. Das letzte Stadium nach der Verflüchtigung des Hauptanteils der flüchtigen Bestandteile besteht in der Austrocknung der entwickelten Schicht. Es handelt sich dabei nur noch um gewichtsmäßig geringe Flüssigkeitsmengen von 1–2%, deren Entfernung jedoch für die verbleibende Kontraktionsneigung bestimmend ist.

Tabelle 2

Rel. Feuchtigkeit d. Luft bei 20° C in %	Filtrationszeit i. sec 500 ml H_2O 12,5 cm²/70 cm Hg	Mittlerer Porendurchmesser in Millimikron
80	25–40	ca. 600
60	40–60	ca. 500
40	60–80	ca. 400

Das folgende Diagramm (Abb. 7) zeigt den Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf den Ablauf des Verdunstungsprozesses. Höhere Feuchtigkeiten führen zwar zu einer schnelleren Gelierung, jedoch erleidet die Abdunstung der Lösungsmittel insgesamt eine Verzögerung. In gleichem Sinne verläuft die Verdunstung bei niederen Feuchtigkeitsgehalten mit einer gewissen Beschleunigung.

Der Einfluß auf den Feinheitsgrad der Struktur und damit auf die Durchlässigkeit ist nur graduell. Die Tabelle 2 zeigt den Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf die Durchlässigkeit von Membranen gegenüber reinem Wasser.

Unabhängig voneinander haben verschiedene Untersucher (11–13) gefunden, daß die Oberseite der Membran in ihrer Struktur erheblich vom Inneren abweicht. Sie bildet über dem stark aufgebrochenen Hohlraumsystem einen weniger stark durchbrochenen Oberflächenfilm, dessen Schichtdicke mehrere hundert Angström erreichen kann. Eine der Ursachen für die Ausbildung dieses Films ist auf den Einfluß des Wasserdampfgehaltes der Verdunstungsatmosphäre zurückzuführen. Ein Hauch wasserdampfgesättigter Luft bewirkt eine sofortige Gelierung der Oberflächenschicht, bevor durch die Verdampfung des Methylacetats die Gallertbildung im Inneren ausreichend fortgeschritten ist. In dem nachfolgenden Kontraktionsstadium und dem damit verbundenen Auspressen von Flüssigkeit durch den Oberflächenfilm spielt selbstverständlich seine mehr oder weniger fortgeschrittene Erstarrung eine Rolle. Im Fall extrem hoher Feuchtigkeit wird die Gleich-

mäßigkeit des Oberflächendurchbruchs gestört. An bevorzugten Stellen treten dann besonders weite Durchlässe auf, bei gleichzeitig verringerter Anzahl. Auf solche Störungen der Oberfläche hat insbesondere *Helmcke* hingewiesen.

Einfluß der kolloidwirksamen Faktoren

Welch ungleich größeren Einfluß die kolloidwirksamen Faktoren auf die Strukturausbildung besitzen, sei an folgendem Beispiel erläutert, das den Einfluß des Wassergehaltes der Gel-Lösung auf den Charakter der fertigen Membran zeigt.

Bei diesen Versuchen wurde bei im übrigen gleicher Feststoffkonzentration und gleicher Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches der Wassergehalt stufenweise herabgesetzt. Um Fehlerquellen aus Restwassergehalten nach Möglichkeit auszuschalten, wurde das verwendete Cellulosenitrat längere Zeit luftgetrocknet und weiterhin durch 6stündiges Erhitzen auf 70° C im Trockenschrank weitgehend von Wasser und Alkoholresten befreit. Als Lösungsmittel wurden doppelt dest. Methylacetat und Butylalkohol verwendet, sowie absoluter Äthylalkohol (Merck p. a.). Als Glycerinzusatz wurde Glycerin p. a. Merck, doppelt dest. D_{20}: 1,22–1,23 benutzt. Die zugesetzten Wassermengen entsprachen Wassergehalten der Gel-Lösung von 3,3, 0,4 und ~ 0%. Diese Lösungen wurden zur Herstellung von Membranen verwendet und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 3

H_2O-Gehalt der Gel-Lösung in %	Filtrationszeit in sec	Mittlerer Porendurchmesser in Millimikron	Viskosität in cP/20° C
3,3	40	600	2011
0,4	800	30	1813
0 (Spuren)	4000	15	1600

Die Änderungen des Wassergehaltes bewirken eine drastische Verschiebung des Feinheitsgrades der Struktur. Die Erhöhung der Viskosität mit steigender H_2O-Menge geht möglicherweise auf eine stärkere Ausprägung der Vororientierung in der Gel-Lösung zurück. In vergleichbarer Weise bewirkt jede Veränderung in den verwendeten Rohstoffen, der Zusammensetzung der Lösung und der Art der Vorbehandlung Verschiebungen im strukturellen Bild der fertigen Membranen.

Als weiteres Beispiel für den Einfluß des Wassergehaltes auf den Verlauf des Gelierprozesses zeigen wir das Verdunstungsdiagramm einer sehr groben Membran mit einer mittleren Porenweite von ca. 3 Mikron (wie sie für die Zwecke der Luftfiltration Verwendung findet).

Die Zusammensetzung der verwendeten Gel-Lösung unterscheidet sich nur unwesentlich von dem zuvor beschriebenen Beispiel, jedoch mit dem Unterschied, daß der Wassergehalt auf 7,5% gesteigert wurde. Diese Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt die Vergröberung der Struktur gegenüber 3,3% H_2O mit einem Porendurchmesser von 0,6 Mikron auf den fünffachen Betrag. Das Hohlraumvolumen liegt mit 88% relativ hoch. Die einzelnen Hohlräume (Hohlblasenrudimente) sind verhältnismäßig groß bei gleichzeitig verringerter Anzahl.

Charakteristisch für den Ablauf der Membranbildung ist hier die sehr schnell einsetzende und rasch verlaufende Gelierung (siehe Diagramm, Abb. 8).

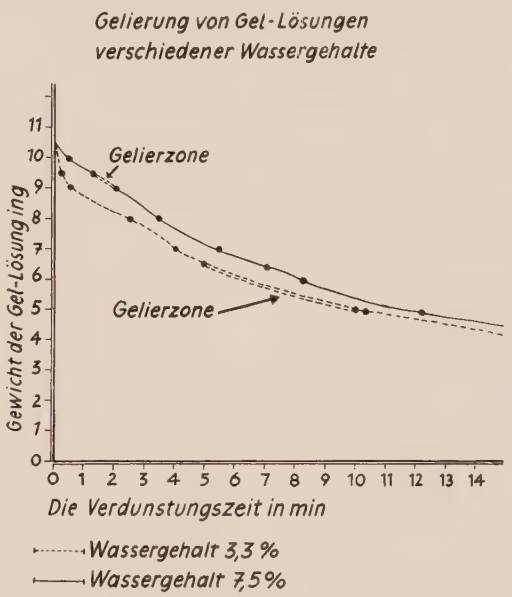

Gelierung von Gel-Lösungen
verschiedener Wassergehalte
Gelierzone
Gelierzone
Gewicht der Gel-Lösung in g
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Die Verdunstungszeit in min
Wassergehalt 3,3 %
Wassergehalt 7,5%

Abb. 8. Gelierung von Gel-Lösungen verschiedener Wassergehalte

Versuche zur Fixierung der Gallertstruktur

Sowohl für die Beurteilung der Membranbildung als auch aus technischen Gründen (14) war es für uns von Interesse, Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, in welchem frühesten Stadium die eigentliche Struktur als geöffnetes Porensystem gebildet wird. Als Maß für die Ausbildung der Struktur kann man die Durchlässigkeit der Membran für strömende Medien zugrunde legen.

Wir haben für diese Versuche, wie zuvor beschrieben, mit Membranen einer mittleren Porenweite von 0,5 Mikron gearbeitet, deren Durchlässigkeit für reines Wasser unter unseren Bedingungen 40–60 sec betrug. Mit den betreffenden Gel-Lösungen wurden Platten beschichtet und der Verdunstung ausgesetzt. Der Verdunstungsprozeß wurde jedoch jeweils in verschiedenen Stadien der Gelierung unterbrochen und die Platten mit einer Membrangallerte in ein Wasserbad überführt. Da das Lösungsmittelgemisch mit Wasser mischbar ist, findet rasch ein Austausch von Wasser gegen Lösungsmittel in der Gallerte statt. Bei Raumtemperatur ist der Austausch etwa nach 10–15 min beendet. Da Wasser für Cellulosenitrat ein intensiv wirkendes Fällungsmittel ist, findet schnell eine Verfestigung der Gallerte statt, ein Vorgang, der bei der reinen Verdunstung sehr viel längere Zeit erfordert.

Wir haben auf diese Weise stets Membranen erhalten, die in bezug auf Durchlässigkeit mit den Produkten nach dem reinen Verdunstungsverfahren identisch waren. Der Vorgang des Austausches durch Diffusion im Wasserbad läßt sich noch beschleunigen, wenn man die unvollständig entwickelte Membrangallerte von Wasser durchströmen läßt. Zu diesem Zweck haben wir die Gallerte vorsichtig von ihrer Plattenunterlage gelöst, auf eine poröse Unterlage überführt und Wasser hindurchgesaugt. Die Durchströmung der Membrangallerte spielt sich dabei etwa innerhalb einer Minute ab. Die Erstarrung der Gallerte erfolgt hierbei so schnell, daß wir es für berechtigt halten, von einer Fixierung der Struktur zu sprechen, die dem jeweiligen Zeitpunkt der Verdunstungsunterbrechung entspricht. Unter diesen Bedingungen haben wir für die Durchlässigkeit folgende Werte erhalten:

Tabelle 4

Verdunstungszeit in min	Filtrationszeit in sec für 100 ml H_2O/12,5 cm^2/70 cm Hg
7	220
8	120
10	90
14	80

Die Durchlässigkeit der Gallerte erreicht also nach 10 min Verdunsten Werte, die nahe an die voll entwickelte Trockenstruktur von Membranen heranreichen. Die Gelierung nach 10 min entspricht der Verdunstung des Methylacetat-Gehaltes. Zum mindesten für dieses Stadium muß man mit einer praktisch vollständigen Ausbildung der Struktur rechnen.

Auswertung der Versuchsergebnisse

Maier und *Beutelspacher* l. c. haben bereits in einer früheren Veröffentlichung auf den emulsoiden Ursprung des Schaumsystems der Membranfilter aufmerksam gemacht. Heute erscheint es uns aussichtsreicher, zu einer Klärung der damit in Verbindung stehenden Fragen zu gelangen. Das heute zur Verfügung stehende umfangreiche elektronenoptische Bildmaterial hat uns eine recht genaue Kenntnis der Membranstruktur vermittelt. Diese wird ergänzt durch die von uns zuvor beschriebenen Beobachtungen über den Ablauf der Membranbildung: Gallertbildung – Kontraktion – Kapillarentleerung – und die Erweiterung unserer Erfahrungen aus einer Reihe von membranbildenden Systemen hydrophiler und hydrophober Art, so daß ein allgemeines Prinzip des Bildungsprozesses sichtbar wird. Aus Gründen der Anschaulichkeit erscheint es zweckmäßig, zunächst eine Modellvorstellung des räumlichen Systems der Trockenstruktur zu schaffen. In diesem System sind uns eine Reihe von charakteristischen Größen bekannt. Betrachten wir einen Flächenausschnitt der Membranschicht, so sind uns Schichtdicke $d = 100\ \mu$, Hohlraumvolumen $V_H = 80\ \%$ und durchschnittliches Flächengewicht $35 \cdot 10^{-4}$ g/cm² bekannt. Das rechnerisch und experimentell bestimmbare Volumen der Festsubstanz V_F beträgt durchschnittlich $22 \cdot 10^{-4}$ cm^3/cm^2 Membranfläche. Aus der Auswertung des elektronenoptischen Bildmaterials ist uns bekannt, daß das Polyedersystem der Membranstruktur aus extrem dünnwandigen miteinander verbundenen Hohlblasen besteht. Die Stärke dieser Wandfilme haben *Maier* und *Beutelspacher* aus der Durchstrahlbarkeit und dem Vergleich mit

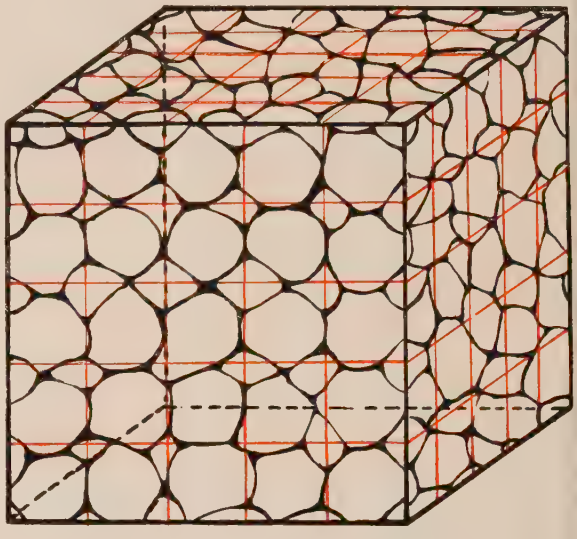


Abb. 9. Modell der Membranstruktur

sonstigen Strukturelementen auf annähernd 100 Å geschätzt. Dies entspricht der zehnfachen Schichtdicke der gefügebildenden Fadenmoleküle. Bei den von uns zunächst betrachteten Membranen mit einer mittleren Porenweite von 0,5 Mikron beträgt der Durchmesser der polyedrisch verformten Blasen in seiner größten Häufigkeit 1–2 Mikron. Unter Vernachlässigung der zahlenmäßig geringen Anteile größerer oder kleinerer Durchmesser soll im weiteren mit einem durchschnittlichem Wert von 1,5 Mikron gerechnet werden.

Geht man von dem Feststoffgehalt des Flächenausschnittes aus, so ergibt sich, daß in Anbetracht der geringen Wandstärke der polyedrischen Blasen etwa 80–90% der

eigentlichen Masse in den verdickten Streben- und Raumecken an den Berührungsstellen benachbarter Blasen angereichert sein müssen.

Man erhält ein gut manipulierbares Strukturmodell (Abb. 9), wenn man sich das Polyedersystem in ein kubisches Raumnetz eingelagert denkt.

Dieses Schema hat den Vorzug, daß es rechnerisch besonders einfach zu handhaben ist. Für den Flächenausschnitt ergibt sich dann bei einer Kantenlänge der Kuben von 1,5 Mikron eine Polyederzahl von $2{,}9 \cdot 10^9/\mathrm{cm}^2$ Membranfläche.

Abb. 10. Armierter Kugeltropfenschaum

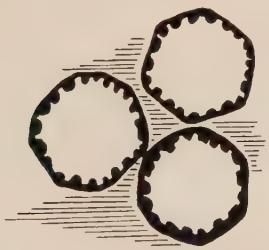


Abb. 11. Armierter Polyedertropfenschaum

Abb. 12. Koazervationsschema nach *Bungenberg de Jong*

Teilchen in der Grenzfläche von Kugel- (Abb. 10) oder Polyedertropfen (Abb. 11) peripher angeordnet sind. Sie werden daher auch als armierte Emulsionen bezeichnet.

Abb. 13

Abb. 14

Abb. 15

Abb. 16

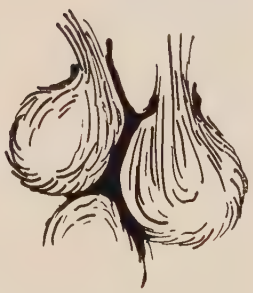


Abb. 17

Abb. 13–17. Schema der Membranstrukturbildung

Da das Hohlblasensystem der Trockenstruktur ursprünglich in dem mit Flüssigkeit erfüllten Kapillarraum einer Gallerte entstanden ist, müssen wir die polyedrischen Hohlblasen als mumifizierte und zum Teil entstellte Überbleibsel der Gallertstruktur betrachten. Wenn wir uns nun die Frage vorlegen, wo im Bereich der Kolloidik solche Polyederstrukturen in flüssigen Systemen auftreten, stoßen wir auf das klassische Beispiel der *Pickering*-Emulsionen (15–17). Dies sind dreiphasige Systeme aus nicht miteinander mischbaren Flüssigkeitspaaren als flüssige Phasen und einer festen Phase, deren

Solche Systeme sind z. B. für Benzol/Wasser bekannt, wobei die feste Phase aus Ton oder ähnlichen Mineralien besteht. Die Verwandtschaft zur Stabilisatorenwirkung von technisch gebräuchlichen Emulgatoren, wie Methylcellulose, Alginate usw. ist offensichtlich. Es ist in diesem Falle die Aufgabe der Mineralteilchen oder der Molekülkolloide, eine vorhandene Grenzfläche zu besetzen, die notwendigerweise aus der Nichtmischbarkeit der verwendeten Flüssigkeiten resultiert.

Die Bedingungen, unter denen die Bildung der Membrangallerte zustande kommt, unterscheiden sich jedoch von Emulsionen aus

Kohlenwasserstoffen/Wasser insofern grundsätzlich, als in der membranbildenden Lösung alle eingebrachten Lösungspartner uneingeschränkt miteinander mischbar sind. Damit sind die flüssigen Lösungspartner von sich aus nicht zur Ausbildung einer Grenzfläche befähigt. Wenn wir also in der Membrangallerte eine Polyederstruktur annehmen müssen, kann die Ausbildung einer Tröpfchen-Grenzfläche nur durch den fadenmolekularen Feststoffanteil hervorgerufen werden.

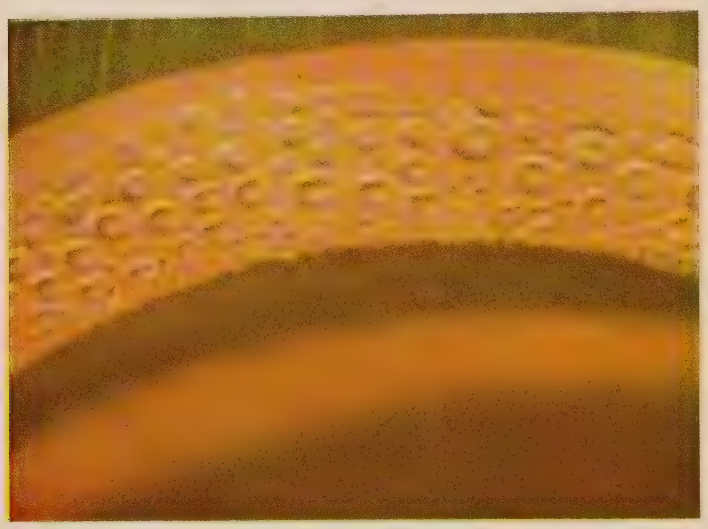


Abb. 18. Mikroskopische Abbildung. Vergrößerung 81-fach. Membrangallerte im Stadium der Flüssigkeitsauspressung

Die Voraussetzungen zur Grenzflächenbildung sind jedoch auch bei solchen Systemen gegeben, die neben dem Feststoffanteil nur eine flüssige Phase enthalten, wenn das System sich im Zustand der kolloiden Entmischung (18) befindet. Die Erscheinung der kolloiden Entmischung von Gelen erhielt von *Bungenberg de Jong* (19) den Namen Koazervation (Abb. 12). Zur Deutung der Grenzflächenbildung bei Koazervaten ist *Bungenberg de Jong* davon ausgegangen, daß sich hinter der grobsinnlich wahrnehmbaren Makro-Koazervation kolloide Vorgänge mikroskopischer und submikroskopischer Größenordnung verbergen. Das Koazervat wird in diesem Sinn als ein Verbund ineinandergeflossener Solvathüllen von Mizellen erklärt, deren Solvatflüssigkeit durch die Wirkung der Grenzflächenkräfte an der freien Diffusion und damit am Austausch mit der Umgebungsflüssigkeit behindert wird. Da die Koazervate zugleich sehr beträchtliche Flüssigkeitsgehalte aufweisen, die ein Mehrfaches der Flüssigkeitsmenge betragen, die aus der Reichweite der *van der Waals*schen Kräfte erklärt werden kann, wird die Annahme eines rein mechanischen Einschlusses von Flüssigkeit gemacht. Diesem Komplex wird insgesamt der Charakter einer Flüssigkeit zugeschrieben, die gegen die Umgebungsflüssigkeit eine Grenzfläche bildet.

In dem 1956 erschienenen Handbuch der Protoplasma-Forschung bezeichnen *Booij* und *Bungenberg de Jong* (20) solche Systeme als „apparently single colloid systems", die bevorzugt auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe gebildet werden. In diesem Sinne möchten wir die Membrangallerte als Koazervat oder single colloid system interpretieren. Offensichtlich sind fadenmolekulare Stoffe unter bestimmten Bedingungen befähigt, Tröpfchengrenzflächen auszubilden. Die Voraussetzung hierfür ist,

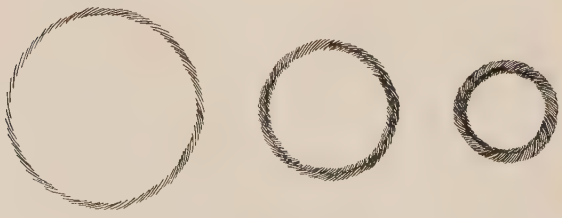


Abb. 19. Anwachsen der Fadenschicht bei abnehmender Tröpfchengröße. Schemabild

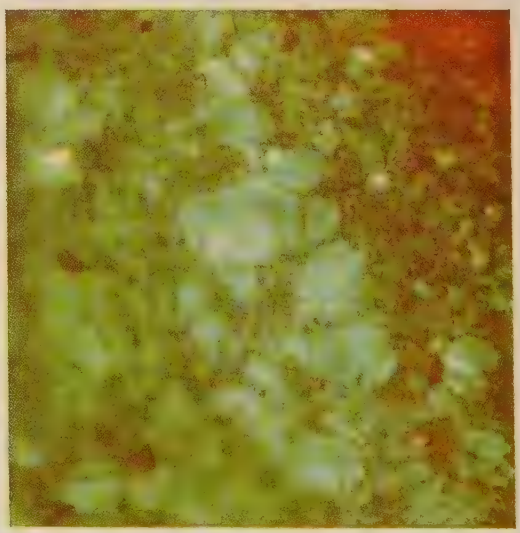


Abb. 20. Mikroskopische Aufnahme. Vergrößerung 150-fach. Durchlicht. Membranfilter AF 600 (Cellulosenitrat)

daß in irgendeiner Form die Löslichkeit des Feststoffanteiles herabgesetzt wird, wie z. B. im Fall der Membrangallerte auf der Basis von Celluloseestern durch Verdunsten des leicht flüchtigen echten Lösers bei Gegenwart von schwerer flüchtigen und zugleich schwach

In den ursprünglich in der Gel-Lösung vorhandenen oder im frühen Stadium der Verdunstung gebildeten Tröpfchen ist der fadenmolekulare Anteil in seiner Masse kugelschalig angereichert. Die Kernflüssigkeit (Gleichgewichtsflüssigkeit) enthält wie bei

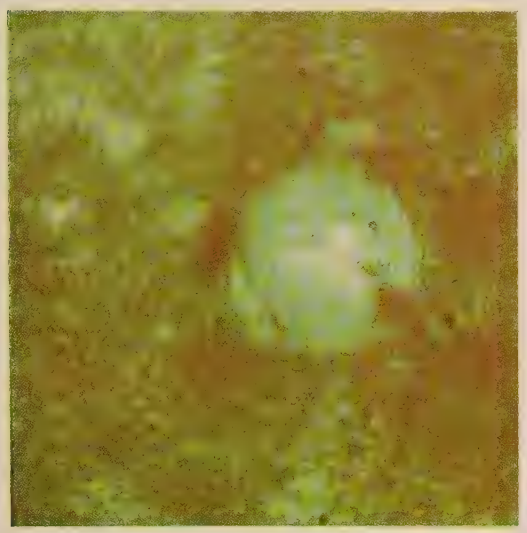


Abb. 21. Mikroskopische Aufnahme. Vergrößerung 270-fach. Durchlicht. Polyvinylchlorid-Membran

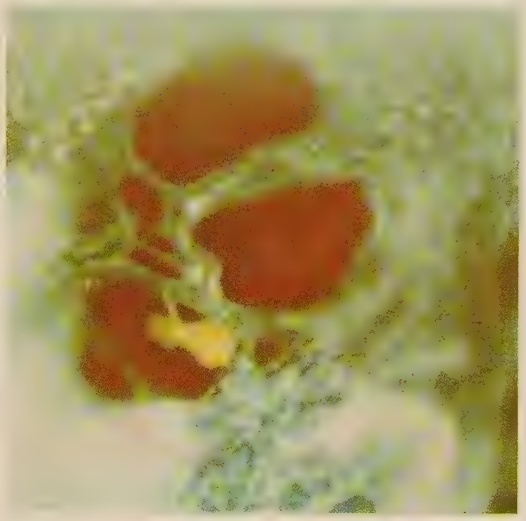


Abb. 22. Mikroskopische Aufnahme. Vergrößerung 200-fach (Auflicht). Polyvinylalkohol-Membran

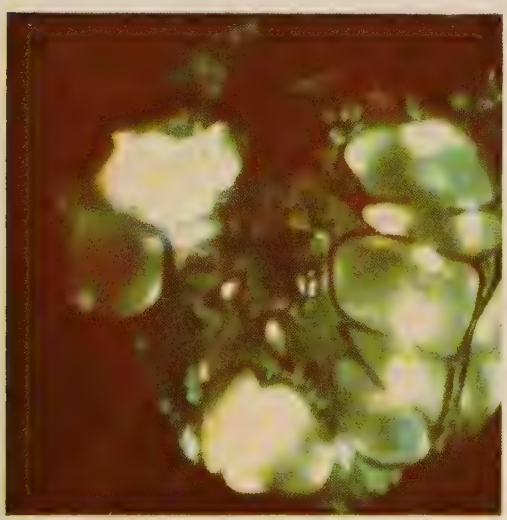


Abb. 23. Mikroskopische Aufnahme. Vergrößerung 50-fach (Durchlicht). Methylcellulose-Membran

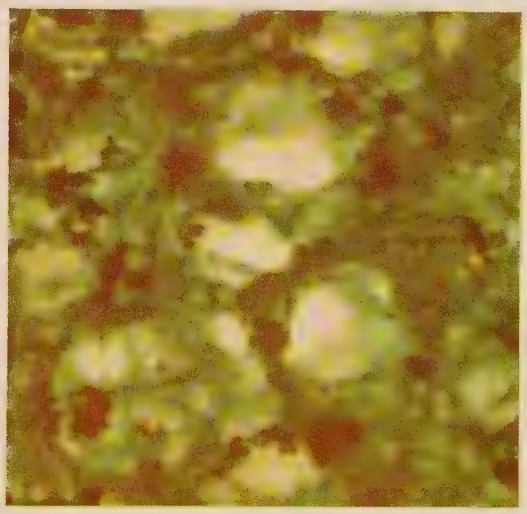


Abb. 24. Mikroskopische Aufnahme. Vergrößerung 200-fach (Durchlicht). Gelatine-Membran

fällend wirkenden Lösungsmitteln. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen erfolgt die Fällung nicht in regelloser Flockung, sondern in strukturierter, zusammenhängender Form als Verbund.

Im folgenden geben wir ein Schemabild (Abb. 13–17) einer strukturierten Fällung bei der Membranbildung, das von der Vorstellung der Tröpfchenbildung ausgeht.

allen Koazervaten nur einen geringen Feststoffanteil (ca. 0,5%). Durch Aneinanderlagerung bilden die Tröpfchen einen Verband und erleiden dabei eine polyedrische Verformung. Mit Einsetzen der Gallertbildung erfolgt eine Auswanderung der Fadenmoleküle aus der Grenzschicht der polyedrischen Tröpfchen in die Berührungsstellen benachbarter Tröpfchen, wie man annehmen muß.

Diese Auswanderung aus der Grenzfläche muß notwendigerweise in einem relativ frühen Stadium erfolgen, in dem der Flüssigkeitscharakter des Koazervates und damit die Beweglichkeit der Molekülkolloide noch weitgehend erhalten ist. Wir hatten auch gefunden, daß Membrangallerten, die nach kurzzeitiger Abdunstung durch Wassereinwirkung spontan ausgefällt und verfestigt wurden, nahezu die gleiche Durchlässigkeit gegenüber strömendem Wasser wie die voll entwickelten trockenen Membranen besitzen. Eine verwandte Erscheinung, wie die Auswanderung der Fadenmoleküle, das Zerreißen von Schaumfilmen wurde von *Scheludko* (21) beschrieben. Infolge der Ausdünnung der Tröpfchengrenzschicht und unter dem Einfluß des gleichzeitig wirksam werdenden Kontraktionsdruckes kommt es zur Öffnung des Porensystems, zum Aufreißen der Tröpfchenwandungen. Hiermit ist gleichzeitig eine plausible Erklärung für die Öffnung des Porensystems gegeben.

Das Kontraktionsbestreben der Membrangallerte möchten wir auf die bei Gallerten lange bekannte Erscheinung der Synärese zurückführen. Der Kontraktionsprozeß, der eine fortschreitende Verringerung der Schichtdicke der Membrangallerte bewirkt, führt vorübergehend zu einer überstehenden Schicht ausgepreßter Flüssigkeit. Diesen Auspreßvorgang kann man mikroskopisch verfolgen (Abb. 18). Aus der Oberfläche der zähflüssigen Gallerte werden, vergleichbar mit einem gärenden Teig, aus winzigen Kratern kleine Flüssigkeitsströme ausgestoßen. Nach erfolgter Eruption fallen die Krater wieder zusammen und die Oberfläche schließt sich. In diesem Stadium ist die Gallertstruktur offensichtlich noch von großer Beweglichkeit. Die beigefügte Abbildung zeigt den Rand einer Membrangallerte mit ausgepreßten Flüssigkeitströpfchen besetzt (Tröpfchendurchmesser 50–70 μ).

Die weiteren Vorgänge der Kapillarentleerung, der vollen Verfestigung und Austrocknung der Membran sind in diesem Zusammenhang nicht von Interesse.

Wir erwähnen an dieser Stelle noch eine Erscheinung, die bei der Membranbildung auftritt, insbesondere auch, weil sie als charakteristisches Merkmal der Koazervation gelten kann, die sogen. Vakuolisation (22–23) (*Bungenberg de Jong* l. c.). Sie tritt insbesondere bei feineren Membranen auf Celluloseesterbasis auf und in sehr drastischer Form bei ausgeprägt hydrophoben Molekülkolloiden, wie z. B. Polyvinylchlorid. Im Inneren der Trockenstruktur eingeschlossen hinterbleiben kleinere Hohlräume, die bis zu 100 Mikron Durchmesser erreichen. Es handelt sich dabei um Strukturunregelmäßigkeiten in der Gallerte, bei denen an einzelnen Stellen der Verband der Polyederstruktur gelockert wurde, so daß sich Flüssigkeitströpfchen ausbilden konnten.

Für die Beantwortung der Frage, in welchem Stadium zwischen der ursprünglichen Gel-Lösung und der eigentlichen Gallertbildung die Ausbildung der Kugeltröpfchenstruktur erfolgt, sind wir zunächst auf Mutmaßungen angewiesen. Für eine Präformierung der Tröpfchen sprechen die Verhältnisse, wie wir sie bei gröberen Membranen mit einer mittleren Porenweite von annähernd 3 Mikron und einem Hohlraumdurchmesser der Trockenstruktur von annähernd 10 Mikron antreffen. Diese Systeme gelieren fast unmittelbar, nachdem sie der Verdunstung ausgesetzt werden. Man wird die Tröpfchenbildung also auf jeden Fall in einem sehr frühen Stadium des Bildungsprozesses vermuten müssen.

Eine Analyse der räumlichen Verhältnisse der Tröpfchen im jeweiligen Entwicklungsstadium der Membran wird dazu beitragen, eine anschaulichere Vorstellung darüber zu gewinnen, sowie Möglichkeiten und Wahrscheinlichkeiten ihrer Existenz gegeneinander abzuwägen. Denkt man sich die Masse ($35 \cdot 10^{-4}$ g/cm^2) der strukturbildenden Fadenmoleküle gleichmäßig auf die Gesamtheit aller Tröpfchen eines Flächenausschnittes verteilt, deren Anzahl ($2{,}9 \cdot 10^9$/cm^2) uns aus dem Strukturschema bekannt ist, so läßt sich zunächst eine Aussage über die Masse ($1{,}2 \cdot 10^{-12}$ g) der auf das einzelne Tröpfchen statistisch entfallenden Fadenmoleküle gewinnen. Es sind uns weiterhin bekannt der Polymerisationsgrad DP = 250 des verwendeten Cellulosenitrats und damit die Abmessungen des einzelnen Fadenmoleküls. Für die Fadenlänge ergibt sich hieraus ein Wert von 1300 Å. Hieraus läßt sich unter Annahme der dichtesten Packung der Fäden in der Peripherie der Tröpfchen ein Bild von der Schichtdicke oder der Anzahl der Schichtlagen gewinnen, wenn die Tröpfchengröße bekannt ist.

Wenn wir annehmen, daß der Volumenschwund, den die Membrangallerte während ihres Bildungsprozesses erleidet, der Volumenverringerung seiner Bauelemente der Polyeder- oder Kugeltröpfchen entspricht, so gewinnen wir Anhaltspunkte für seine ursprüngliche Tröpfchengröße im jeweiligen

Entwicklungszustand, und wir können aus der Größe der polyedrischen Hohlblasen der Trockenstruktur entsprechende Rückschlüsse ziehen. Denken wir uns umgekehrt ein Polyedertröpfchen von 1,5 Mikron, wie wir es in der Trockenstruktur vorgefunden haben, auf das Dreifache oder Siebenfache seines Volumens anwachsend, so ergeben sich für die einzelnen Entwicklungsstadien die in der Tabelle 5 angegebenen Tröpfchengrößen.

Tabelle 5

Zustand	Schichtdicke in Mikron	Tröpfchengröße in Mikron	Polyederoberfläche in cm^2	Anzahl der Fadenschichten
Gel-Lösung	700	2,87	$50 \cdot 10^{-8}$	19
Gallerte	300	2,16	$28 \cdot 10^{-8}$	33
Trockenstruktur	100	1,50	$13{,}5 \cdot 10^{-8}$	69

In dieser Tabelle ist die Anzahl der Fadenschichten wiedergegeben, die bei einer statistischen Verteilung auf die Tröpfchen entfallen würden. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Oberfläche des einzelnen Polyeders zur Oberfläche aller darauf entfallenden Fadenmoleküle im Längsschnitt ($0{,}54 \cdot 10^{-5}$ cm^2).

Eine Grenzschicht von ca. 20 Fadenlagen würde nach aller Wahrscheinlichkeit noch ein durchaus stabiles Gebilde sein. Abweichend von dem Schemabild müssen wir in der Realität damit rechnen, daß mit fortschreitender Volumenkontraktion die Schichtdicke der Tröpfchenwandung nicht in entsprechendem Maße zunimmt, da der Kontraktionsvorgang von der Auswanderung der Fäden in die Streben überlagert wird. Wir haben bei diesen Überlegungen zunächst auch die Fragen der Solvatationshüllen der Fadenmoleküle, sowie die sicher nicht ideale Dichtigkeit der Packungen außer acht gelassen, da sie für die Beurteilung der schematischen Wahrscheinlichkeit nicht von entscheidender Bedeutung sind.

Das wiedergegebene Schema der Bildung einer Cellulosenitrat-Membran greift einen Einzelfall heraus. In der Praxis werden diese Systeme von einer Reihe von Faktoren gesteuert, die innerhalb begrenzter Bedingungen vielfache Variationen zulassen. Neben der Art der Fadenmoleküle, dem hydrophoben oder hydrophilen Charakter und dem Polymerisationsgrad des Feststoffes spielt die Konzentration und das Verhältnis lösender und fällender Bestandteile der Gel-Lösung eine entscheidende Rolle.

Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung sehr verschiedener Systeme, die aufzeigen läßt, daß die Bildung der typischen Membranstruktur nicht an Celluloseester gebunden ist, sondern ein allgemeines Prinzip enthält. In dieser Aufstellung sind einige Membranen nach Ausgangsmaterial, Herkunft und Löslichkeitsverhalten geordnet, die von uns und anderen Untersuchern erhalten werden konnten.

Tabelle 6

Strukturbildender Rohstoff	Herkunft	Löslichkeitsverhalten
Cellulosenitrat	halbsynthetisch	hydrophob
Celluloseacetat	„	„
Polyvinylchlorid	vollsynthetisch	„
Polystyrol	„	„
Methylcellulose	halbsynthetisch	hydrophil
Polyvinylalkohol	vollsynthetisch	„
Gelatine	Naturstoff	„
Alginat	„	„

Zur Demonstration des gemeinsamen Strukturprinzips sehr grober Membranen, deren mittlere Porenweite ca. 3–5 Mikron beträgt und die eine Größe der Hohlräume von ca. 10–15 Mikron besitzen und damit der lichtmikroskopischen Untersuchung zugängig sind, zeigen wir einige Abbildungen (Abb. 20 bis 24).

Bei diesen groben Systemen sind die ursprünglich blasigen Hohlräume im allgemeinen fast vollständig zu strebenartigen Strukturelementen aufgerollt. Bei diesen Mikrobildern haben wir solche Partien aus der Oberfläche erfaßt, die durch besonders große Einbrüche in dem Oberflächenfilm einen Einblick in das Strukturinnere geben und die Struktureigenart deutlich machen. Es handelt sich dabei sowohl um wasserunlösliche/lösungsmittellösliche als auch wasserlösliche/lösungsmittelunlösliche Systeme. Methylcellulose ist ein Beispiel für die Löslichkeit in beiden Medien. Sie ist sowohl im Wasser als auch organischen Lösungsmitteln zur Membranbildung befähigt. Wir haben zu unseren Versuchen Stoffe natürlicher Herkunft, halbsynthetischen und vollsynthetischen Ursprungs verwendet. Die in der Aufstellung genannten Rohstoffe erschöpfen keineswegs die Möglichkeiten, sondern sind typische Fälle. Gemeinsam ist diesen Stoffen der fadenmolekulare Charakter. Wir möchten daher auch annehmen, daß alle fadenmolekularen Stoffe grundsätzlich zur Membranbildung befähigt sind, vorausgesetzt, daß sie in Lösung gebracht werden können und in einem geeigneten Polymerisationsgrad vorliegen. Aus den bei uns durchgeführten Versuchen haben wir den Eindruck erhalten, daß Polymerisationsgrade von DP 200–300 besonders gut geeignet sind.

Zur Herbeiführung der Gelierung dieser Systeme kann man verschiedene Wege einschlagen, die von der Art der verwendeten Ausgangsmasse und ihrem Lösungsverhalten abhängig sind. Ein sowohl für wäßrige Systeme als auch für Auflösungen in organischen Lösungsmitteln allgemein gangbarer Weg besteht darin, in die Gel-Lösung schwachfällend wirkende Stoffe einzubauen und die Verfestigung der Struktur durch Entzug des eigentlichen Lösers auf dem Wege der Diffusion zu bewirken. Die Ausfällung darf jedoch nicht abrupt erfolgen, da die strukturelle Orientierung in kolloiden Systemen ein Bewegungs- und Zeitvorgang ist.

Die Gelierung und Verfestigung der Membranen kann auf folgende Weise geschehen:

1. *Reines Verdunstungsverfahren*

Stufenweise aufeinanderfolgende Verdunstung des Lösers und des fällend wirkenden Lösungsmittels (z. B. Celluloseester-Membranen).

2. *Kombinierte Verdunstung und Diffusion*

Verdunstung des Lösers und Verfestigung der Gallerte durch Diffusion des schwach fällenden Lösungsmittels gegen ein uneingeschränkt mischbares stärkeres Fällungsmittel (z. B. hydrophobe Systeme, wie Celluloseester, PVC, Polystyrol).

3. *Erstarrungsverfahren*

Gelierung durch Abkühlung der Gel-Lösung und Verfestigung durch nachfolgendes Diffusionsverfahren (z. B. Gelatine)

4. *Elektrolyteinwirkung*

Gelierung durch Elektrolytbeimischung zur Gel-Lösung und Verfestigung durch nachfolgendes Diffusionsverfahren (z. B. Celluloseäther).

5. *Chemische Reaktion*

Herabsetzung der Löslichkeit des Feststoffanteils durch Ionenaustausch auf dem Wege der Diffusion, z. B. Alginate.

Mit der Ausweitung dieser Untersuchungen auf hydrophile Membransysteme ist der Anschluß an die umfangreichen Arbeiten von *Bungenberg de Jong* über das Wesen der Koazervation und Verhalten kolloider Systeme sichergestellt. Die Membranbildung stellt sich als ein Sonderfall des Verhaltens und des Aufbaus kolloider Systeme dar, die im übrigen den gleichen Gesetzmäßigkeiten feinteiliger Systeme gehorcht, wie sie aus der Physikochemie der Kolloide gut bekannt sind. Die von uns entwickelte Vorstellung dürfte zugleich ein Beitrag für die Erweiterung unserer Kenntnisse über das Wesen der Gelierungsprozesse sein.

Zusammenfassung

Auf der Grundlage der in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über die Struktur teildurchlässiger Membranen[3]) aufbauend, werden die Untersuchungsergebnisse über den Verdunstungsprozeß von Gel-Lösungen und die Bildungsweise von Membranen mitgeteilt. Es wird aufgezeigt, daß die Membranbildung kein einfacher Verdunstungsvorgang, sondern ein komplizierter Prozeß ist, der in mehreren aufeinanderfolgenden und sich überschneidenden Teilabschnitten verläuft:

Verdunstung der Leichtsieder – Gelierung – Kontraktion der Gallerte – Hohlraumentleerung.

An einigen Beispielen wird der Einfluß der kolloidchemisch wirksamen Faktoren (Lösungszusammensetzung) und klimatisch wirksamen Faktoren (Verdunstungsbedingungen) auf die Feinheit der Struktur dargelegt.

Aus diesen Versuchsergebnissen wird eine Vorstellung über den Mechanismus der Strukturbildung entwickelt, in der dieser Vorgang als kolloide Entmischung (Koazervation) aufgefaßt wird. Die Verfasser gehen dabei davon aus, daß in der Gel-Lösung, zumindest in einem frühen Stadium der Gelierung, eine Kugeltröpfchenbildung vorliegt, bei der der Feststoffanteil (Celluloseester) kugelschalig, vergleichbar der Struktur armierter Emulsionen, in der Tröpfchenwandung angeordnet ist.

Durch Zusammenlagerung der Tröpfchen entsteht ein geschlossener Verbund und zugleich eine polyedrische Verformung der Kugeltröpfchen.

Wie man annehmen muß, erfolgt in einem weiteren Stadium eine Anreicherung des Feststoffanteils in den Berührungsstellen der Polyedertröpfchen. Durch die damit verbundene Ausdünnung der Tropfenwandung und zugleich durch den Kontraktionsdruck kommt es zu einer Öffnung des Porensystems unter Ausstoßen der zuvor eingeschlossenen Kernflüssigkeit und damit zur Hohlraumentleerung.

Es wird weiterhin an Hand von mikroskopischen Aufnahmen gezeigt, daß dieser Art der Strukturbildung ein allgemeiner gültiges Prinzip zugrunde liegt, das nicht an Cellulosederivate gebunden ist. Die Voraussetzung für die Bildung der Membranstruktur ist die Verwendung fadenmolekularer Stoffe geeigneten Polymerisationsgrades und die Einhaltung definierter Bedingungen. Unter diesen Umständen lassen sich Polyederstrukturen sowohl aus hydrophilen, wie auch hydrophoben Systemen synthetischer oder natürlicher Herkunft gewinnen.

Schrifttum

1) *Maier, K. H.* u. *H. Beutelspacher*, Naturwiss. **23**, 605 (1953).

2) *Maier, K. H.* u. *H. Beutelspacher*, Kolloid-Z. **135**, 10 (1954).

3) *Helmcke, J. G.*, Optik **10**, 147 (1953).

4) *Helmcke, J. G.*, Zbl. Bakt. **159**, 308 (1953).

5) *Helmcke, J. G.*, Kolloid-Z. **135**, 29 (1954).

6) *Helmcke, J. G.*, Kolloid-Z. **135**, 101 u. 106 (1954).

7) *Spandau, H.* u. *R. Kurz*, Kolloid-Z. **150**, 109 (1957).

8) *Kanig, G.* u. *A. M. D'Ans*, Kolloid-Z. **149**, 1 (1956).

[3]) Aus Celluloseestern.

9) *Beutelspacher, H.*, Kolloid-Z. **137**, 32 (1954).
10) *Bergold, G.*, a. FIAT Review of German Science Biochemie Teil II, Bd. **40**, 23 (Weinheim 1953).
11) *Helmcke, J. G.*, l. c.
12) *Spandau, H.* u. *R. Kurz*, l. c.
13) *Goetz, A.*, Chem. Engng. News **23**, 193 (1951).
14) *Maier, K. H.*, Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Membranfiltern. Patentschrift 1017596 v. 3. 4. 58.
15) *Pickering, S. H.*, Kolloid-Z. **7**, 11 (1910).
16) *Hofmann, F. B.*, Z. phys. Chem. **83**, 385 (1913).
17) *Reinders, W.*, Kolloid-Z. **13**, 235 (1913).
18) *Bungenberg de Jong, H. G.*, Protoplasma **15**, 110 (1932).
19) *Bungenberg de Jong, H. G.*, Kolloid-Z. **80**, 221 (1937).
20) *Booj, H. L.* u. *Bungenberg de Jong, H. G.*, Protoplasmatologia Bd. I (Wien 1956).
21) *Scheludko*, Kolloid-Z. **155**, 39 (1957).
22) *Erbring, H.*, Kolloid-Z. **80**, 20 (1937).
23) *Lepeschkin, E.*, Kolloid-Z. **85**, 52 (1938).

Electrochemical Potentials and Surface Equilibria

*By Leendert de Witte (Canoga Park, Calif., USA)**)

(Received January 25, 1960)

Introduction

In the analyses of surface equilibria a sharp distinction is usually made between the treatment for uncharged particles and that for electrically charged particles. This differentiation is maintained even when there are no external electric fields applied to the system and the only interior electrical potential differences present arise from non-uniform distribution of positive and negative charges.

As a typical example, *Koenig* and *Swain* (1933) in a demonstration aimed at elucidating some of the basic principles of surface equilibria and adsorption phenomena, stipulate as their first assumption that all components are electrically neutral, and explain that for systems containing electrically charged components a separate treatment is required in which the chemical potentials, μ_1, are replaced by so-called "electrochemical potentials".

In particular they cite as the simplest case in which the condition of electroneutrality of the phase interiors is not fulfilled – and in which, therefore, electrochemical potentials must be substituted for the chemical potentials – that in which one of the two phases, adjacent to the interface, is a conductor, the other a dielectric (e. g. NaCl solution/air) and the surface layer between them carries a net electrical charge.

Since in the absence of external fields, the only complexities that arise for charged components are those due to interionic forces and since any and all surface phenomena are expressions of interactions between particles, for charged and uncharged components alike, the above described differentiation appears rather puzzling. A close scrutiny of this problem is the object of the present paper.

*) 8433 Fallbrook Armus, Canoga Park, Calif., USA.

Electrochemical potentials

The concept of electrochemical potentials used to describe systems containing electrically charged components was introduced more or less concurrently by *Guggenheim* (1929, 1930), *Wagner* (1929) and *Brönsted* (1929).

For the equilibrium between two phases I and II containing charged components *Guggenheim* gives the condition:

$$\bar{\mu}_i^{\mathrm{I}} = \bar{\mu}_i^{\mathrm{II}} \qquad [1]$$

where $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \varepsilon \psi$ denotes the electrochemical potential of species i, μ_i and z_i are the chemical potential and the valency respectively, $-\varepsilon$ is the charge of the electron and ψ is the electrical potential.

Wagner (1929) Op. Cit. introduces the relation for charged substances:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{p,T} = \mu_j + z_j F \Psi \qquad [2]$$

where G is the *Gibbs*' thermodynamic potential, and Ψ is defined as the electrical potential *inside* a given phase[1]). *Wagner* considers the above relation as the definition of μ_j for charged components. For the general equilibrium condition at a phase boundary he gives the relation (6):

$$\mu_j^{\mathrm{I}} + z_j F \Psi^{\mathrm{I}} = \mu_j^{\mathrm{II}} + z_j F \Psi^{\mathrm{II}} \qquad [3]$$

In the absence of external fields $\Psi^{\mathrm{I}} - \Psi^{\mathrm{II}}$ is equal to the potential difference in the double layer at the surface between the two phases.

[1]) *Wagner*'s use of $z_j F \Psi$ is consistent with the use of μ as chemical energy per mol or per gramequivalent while *Guggenheim*'s usage of $z_i \varepsilon \Psi$ expresses quantities for single ions.

Brönsted defines the electrochemical potentials in the same way as *Guggenheim* by:

$$\lambda_1 = \mu + \Psi \varepsilon v_1 = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{V,S,n,n_2 \ldots}$$

where v is the valency of the species in question. As the condition for the equilibrium between two phases A and B with regards to ion type 1, he writes:

$$\lambda_1(\mathrm{A}) = \lambda_1(\mathrm{B}) \qquad [4]$$

Guggenheim (1929) Op. Cit. emphasizes the fact that for non-ideal solutions subject to interionic forces (specific salt effects) it has no physical significance to split the electrochemical potentials into a part μ_i depending only on the concentration of i and an electrical part $\varepsilon_i \psi$. He further states: "if we attribute the 'salt effects' in dilute solutions in a given solvent to the interionic field, it is clear that the interionic energy is stored in the whole assembly and any partition of it amongst the separate types of ions would be arbitrary."

The above mentioned authors and all subsequent texts voice complete agreement to the facts that the equilibria of charged particles subject to electrostatic forces, are governed by the electrochemical potentials of the various species and that where interionic forces reach a noticeable magnitude it becomes impossible to distribute the energy of the interionic field amongst the different species.

Electrostatic potential differences caused by the field of ions adsorbed at an interface and their counterions form an integral part of the electrochemical potentials of the species in the adjacent phases and the equilibrium distribution of the species over the phases is governed by these electrochemical potentials and not by the chemical potentials μ_i depending only on the concentration.

The general equilibrium condition is that between different phases the electrochemical potentials and not the chemical potentials μ_i are equal.

Surface equilibria of uncharged components

Now let us consider the equilibrium distribution of non ideal uncharged components at an interface. The particles are subjected everywhere to the intermolecular "*van der Waals*" forces. The asymmetry of the distribution of matter near the interface combines the intermolecular forces into a surface – or interface force field. The intermolecular forces are usually divided into the following classes[2]: a) polar forces (dipole and multipole electrostatic forces); b) induction forces caused by electric moments induced in molecules by neighbouring poles and c) dispersion forces due to resonance interaction of the electrons in the interacting molecules. Of these, the polar and induction forces are wholly electrostatic in nature, the dispersion forces might be considered as electromagnetic.

It is quite evident that there is fundamentally no difference between the force field established near an interface by the above described intermolecular forces and the force field due to the interionic forces and single pole electrostatic forces of an ionic double layer at an interface. The only differences between the two phenomena lie in the complexity and in the magnitude of the forces but not in their thermodynamical significance.

When considering, therefore, the distribution of components near an interface, the general condition for equilibrium is that for each species, i, the sum of the chemical potential μ_i which depends on concentration alone and the potential in the surface force field must be equal for the two adjacent phases and at each position in the interfacial transition layer. The molar potentials representing this sum are equivalent to the electrochemical potentials in the case of ionic distributions. Both potentials are special cases of the partial molar thermodynamic potentials, φ_i.

The latter functions are defined by:

$$\varphi_i = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial m_i}\right)_{S,V} \qquad [5]$$

where $F = E - TS$ is the *Helmholtz* free energy.

The total thermodynamic potential Φ is given by:

$$\Phi = \sum_i m_i \varphi_i \qquad [6]$$

where m_i is the molar number of species i.

For a small reversible change of a system, the energy change can be described in terms of the partial molar thermodynamic potentials and other extensive properties by:

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \varphi_i \, dm_i \qquad [7]$$

If in a system consisting of two homogeneous bulk phases, separated by a plane

[2]) See for instance *Kortüm* and *Bockris* (1951).

interface we denote the bulkphase quantities by the superscripts b_1 and b_2 and the quantities relating to the surface layer by the superscript s we can state the general equilibrium condition for the distribution of species i as:

$$\varphi_i^{b_1} = \varphi_i^s = \varphi_i^{b_2} = \varphi_i \qquad [8]$$

In the absence of external fields of force we have for the bulkphases:

$$\varphi_i^b = \mu_i^b \qquad [9]$$

For the surface phase, however, the partial thermodynamic potential is equal to the sum of the chemical potential μ_1^s and the potential of i in the surface force field. The total energy of the surface force field is given by γA where A is the total surface area and γ denotes the equilibrium surface tension.

Summing over all species we have accordingly for the surface phase:

$$\Phi^s = \sum_i m_i^s \varphi_i^s = \sum_i \mu_i^s dm_i^s + \gamma dA \qquad [10]$$

From relations [8], [9] and [10] it follows that

$$\mu_i^s \neq \varphi_i^s \quad \text{or} \quad \mu_i^s \neq \mu_i^b \qquad [11]$$

The premise that the μ_i are equal in the surface layer and bulk phases, which is adhered to in the demonstration of *Koenig* and *Swain* (1933) Op. Cit. and also throughout the original derivation of the *Gibbs*' adsorption theorem, is clearly untenable.

Two adsorption theorems

In a recent paper it has been shown by the author (*de Witte*, 1959) that for the analysis of surface equilibria for solutions with an adjacent vapor phase, the μ_i must be interpreted as exchange potentials of solute and solvent.

Relation [8], [9], [10] and [11] apply identically to these exchange potentials, with the sole exception that μ_1 vanishes if the subscript 1 indicates the solvent. It is further shown in the same paper that the relation

$$\varphi_i^b = \varphi_i^s = \mu_i^s + A \frac{d\gamma}{dm_i^s} \qquad [12]$$

leads directly to a generalized form of an adsorption equation introduced by *J. J. Thomson* (1888) which is totally different from the *Gibb's* adsorption theorem.

Since the two theorems yield strongly contrasting results when applied to the same surface tension – concentration data (*de Witte*, 1958), at least one of them must be incorrect.

The extended and generalized form of *Thomson*'s relation can be written as:

$$n_i^s = z_i^s \Big/ \left[1 + (z_i/n_i - 1) e^{\frac{d\tau/dn_i^s}{kT}} \right]$$

where n_i^s, z_i^s, n_i and z_i are respectively the number of molecules of solute species i and the number of available places in the interfacial layer and in the bulk solution.

Physical Significance of the Different Relations for Surface Equilibria

The integrated form of equation [7]:

$$E = TS - pV + \sum_i \varphi_i m_i = TS - pV + \Phi \qquad [13]$$

is often used as the definition of the thermodynamic potential Φ, from which [5] follows by differentiation. This procedure is, of course, equivalent to using [5] as definition of φ_i and obtaining [13] by integration.

For the surface layer, eq. [7] may be written as:

$$dE^s = T dS^s + \sum_i \varphi_i dm_i^s \qquad [14]$$

The term $p dV^s$ is omitted since for the *Gibbs* definition of the surface layer $V^s = 0$.

Relation [14] is an exact differential expression since the differential coefficients are partial derivatives of E^s with respect to the corresponding independent variables, i. e.

$$\left(\frac{\partial E^s}{\partial S^s}\right)_{m_i} = T \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial E^s}{\partial m_i^s}\right)_{S^s, m_{j \neq i}} = \varphi_i$$

dE^s represents the difference between dE_t for the total system and $dE^\alpha + dE^\beta$ for two homogeneous bulk phases. As a difference between two quantities which are both exact differentials any differential expression representing dE^s must itself be an exact differential expression.

The physical of equations [7] and [14] is best described by considering some specific cases:

a) Reversible transfer of solute from bulk solution to surface phase

If in an isolated system with constant surface area we transfer reversibly a small amount dm_i^s of species i from the bulk solution to the surface layer we have for the total system:

$dE = 0$ since the system is isolated and by the second law $dS = 0$ if the transfer is carried out reversibly (maintaining equilibrium).

Hence, by equation [14]:

$$(\varphi_i^s - \varphi_i) dm_i^s = (\mu_i^s - \mu_i^b) dm_i^s + A\, d\gamma = 0$$

or

$$\mu_i^s - \mu_i^b = -A \frac{d\gamma}{dm_i^s}. \qquad [15]$$

The condition $dS = 0$ means that the decrease in entropy corresponding to the decrease in the randomness of the solute molecules by transfer of dm_i^s to the surface layer is equal to the increase in entropy $(-A d\gamma/T)$ caused by the heat liberated due to the reduction $A d\gamma$ in the surface potential energy.

[15] allows us to calculate μ_i^s and hence the surface concentration of species i, if the surface tension is given as a function of bulk concentration. This is the essence of *J. J. Thomson*'s adsorption relation. Its extended and generalized form as mentioned before and its numerical integration have been described in an earlier paper (*de Witte*, 1958).

b) Increase of surface area at constant composition

The derivation of the *Gibbs* adsorption theorem is based on the consideration of a reversible change of the system including a change in the surface area, by an amount dA.

For a change in surface area at constant composition eq. [14] gives:

$$dE^s = T dS^s + \sum_i \varphi_i dm_i^s = T dS^s + \sum_i \mu_i^s dm_i^s + \gamma dA. \qquad [16]$$

The corresponding change in the energy of the bulk solution is:

$$dE^b = T dS^b - \sum_i \varphi_i dm_i^s = T dS^b - \sum_i \mu_i^b dm_i^s. \qquad [17]$$

The net change for the whole system is therefore:

$$\begin{aligned} dE &= dE^s + dE^b \\ &= T(dS^s + dS^b) + \sum (\mu_i^s - \mu_i^b) dm_i^s + \gamma dA \end{aligned} \qquad [18]$$

where $dS^s + dS^b$ is a negative quantity.

In [18] the term reflecting the change in entropy (due to decrease in randomness of the solute distribution) is compensated exactly by the term reflecting the change in chemical potential.

Thus

$$T(dS^s + dS^b) = -\sum_i (\mu_i^s - \mu_i^b)$$

and we have $dE = \gamma\, dA$.

This result correctly expresses the first law since $\gamma\, dA$ was the only work done on the system or by the system and must therefore be equal to the change in internal energy.

In the above the assumption of constant composition of the bulk phase is not treated quite rigorously, since formation of new surface will cause the composition of the bulk solution to change slightly. This difficulty can be removed by adding reversibly amounts dm_i^s (equal to the surface excesses in dA) to the bulk solution simultaneous with the formation of dA. This procedure would add $\sum_i \mu_i^b dm_i^s$ to the right-hand side of [18] and make $dE = \gamma\, dA + \sum_i \mu_i^b dm_i^s$ as it should be.

The *Gibbs* derivation (*Gibbs*, 1878) does not include the surface energy terms completely in the thermodynamical potential and implies that

$$\varphi_i^s = \varphi_i^b = \mu_i^s = \mu_i^b = \mu_i. \qquad [19]$$

For the case considered above the change in surface energy is written by *Gibbs* as:

$$dE^s = T dS^s + \sum_i \mu_i^s dm_i^s + \gamma dA \qquad [20]$$

while the change in the energy of the bulk solution remains the same as [17]. Correspondingly in [18] the terms with $\mu_i^s - \mu_i^b$ vanish and we have:

$$dE = T(dS^s + dS^b) + \gamma dA. \qquad [21]$$

Since there is a definite entropy change involved in the creation of new surface area, this would state that the energy added to the system by a change in surface area (at constant bulk composition) is not simply equal to $\gamma\, dA$.

Hence as a natural consequence of relations [19] and [20] employed by *Gibbs* we have

$$\left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{S,V,m_i} \neq \gamma,$$

so that his expression for a general energy variation of the system:

$$dE = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dm_i + \gamma dA \qquad [22]$$

is not an exact differential expression and must accordingly be incorrect. Thus the premises that [22] is a correct statement of the first law and that it is an exact differential expression, both of which are essential to the validity of the *Gibbs* adsorption theorem, are shown to be unjustified.

It is hoped that these concluding demonstrations will help to further resolve the enigma of the existence of two conflicting adsorption theorems.

Summary

It is universally accepted that the general equilibrum condition for the distribution of charged particles between two phases is that the electro-chemical potentials of each species are equal for the two phases.

In the absence of external fields the electrical potential part of the electro-chemical potentials is due solely to interionic electrostatic forces.

The distribution of uncharged particles in a surface force field is similarly governed by intermolecular forces which are also largely electrostatic in nature. There is no fundamental difference between the complex intermolecular forces and the interionic forces. Therefore the equilibrium distribution near an interface is determined by the fact that the partial molar thermodynamic potentials, which contain the partial potentials in the surface force field, must be equal, rather than by the equality of the chemical potentials.

This latter observation leads directly to the invalidation of two of the major premises of the *Gibbs*' adsorption theorem and thereby helps resolve the long standing enigma of the existence of the conflicting adsorption theorems of *Gibbs* and of *J. J. Thomson*.

Zusammenfassung

Es wird üblicherweise angenommen, daß die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für die Verteilung geladener Partikeln darin besteht, daß die elektrochemischen Potentiale für jede Art Teilchen in den zwei Phasen gleich sind. In Abwesenheit äußerer Felder ist der Anteil des elektrischen Potentials allein den interionischen elektrostatischen Kräften zuzuschreiben.

Die Verteilung ungeladener Partikel in einem Oberflächenkraftfeld wird in gleicher Weise durch intermolekulare Kräfte beherrscht, welche größtenteils ebenfalls elektrostatischer Natur sind. Es gibt also keinen grundsätzlichen Unterschied zwischen der Gesamtheit der intermolaren Kräfte und den interionischen Kräften. Deshalb wird die Gleichgewichtsverteilung nahe einer Oberfläche richtiger durch die Tatsache festgelegt, daß die partiell molaren thermodynamischen Potentiale, die die partiellen Potentiale des Oberflächenkraftfeldes enthalten, gleich sein müssen, anstatt daß die chemischen Potentiale gleich sein müssen.

Die letztere Feststellung aber führt direkt zur Ungültigkeit zweier der wesentlichen Grundannahmen des *Gibbs*schen Adsorptionstheorems und hilft somit, die lang bekannten Widersprüche in der Existenz der beiden nicht miteinander verträglichen Theoreme von *Gibbs* und *J. J. Thomson* zu lösen.

References

Brönsted, J. N., Z. phys. Chem. **143**, 301–312 (1929).
de Witte, L., Kolloid-Z. **158**, 159 (1958).
de Witte, Leendert, Helv. chim. Acta **42**, 583–589 (1959).
Gibbs, J. W., See The Collected Works of Josiah Willard Gibbs, Vol. 1, 219ff. (London 1928).
Guggenheim, E. A., J. Phys. Chem. **33**, 842–849 (1929).
Guggenheim, E. A., Op. Cit. p. 845 and p. 848 (1929).
Guggenheim, E. A., J. Phys. Chem. **34**, 1540–1543 (1930).
Koenig, F. O. and *R. C. Swain*, J. Chem. Phys. **1**, 723–730 (1933).
Koenig, F. O. and *R. C. Swain*, Op. Cit. equations (10) through (16) (1933).
Körtum, G. and *J. O'M. Bockris*, Textbook of Electrochemistry, p. 104–110 (Amsterdam 1951).
Thomson, J. J., Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, p. 190–192 (London–New York 1888); see also *de Witte* (1958).
Wagner, C., Ann. Phys. **3**, 629–687 (1929).
Wagner, C., Op. Cit. P. 671 (1929).

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

Ion-Exchange Across a Cationic Membrane in Dilute Solutions

By D. Mackay and P. Meares

With 1 figure and 3 tables

(Received March 3, 1960)

Introduction

Despite the many papers published in recent years on cation-exchange membranes, relatively few (1, 2) have given direct measurements of the ion and solvent fluxes as well as the potential difference for a single bi-ionic system. Such a system consists of a cation-exchange membrane separating two stirred reservoirs of salt solutions with a common anion but different cations at the same equivalent concentration. An exchange of cations between the two solutions occurs by diffusion through the membrane and would continue until the compositions of the solutions became identical. With suitable experimental arrangements a steady-state of ion-exchange can readily be established.

Unless the mobilities of the cations happen to be identical, a diffusion potential is set up in the membrane. This P. D. exerts a force on the imbibed solution containing the counterions and drives solvent through the membrane (3). If the solution concentrations are large enough for appreciable amounts of non-exchange electrolyte to be sorbed by the membrane then the P. D. also creates a flux of anions.

This paper is restricted to dilute solutions in which such sorption is negligible. It is usually impossible to stir dilute solutions sufficiently vigorously to keep their compositions absolutely uniform right up to the membrane faces and diffusion through unstirred layers must be considered (1), (4–8). The previous paper (7) contained a theoretical treatment of ion fluxes which enabled the thickness of these diffusion layers in the solution phase to be determined and their

effect on the membrane fluxes predicted. The purpose of this paper is to use that treatment to interpret the cation fluxes already published and to consider data on the bi-ionic potentials and solution flux observed during the diffusion experiments.

The cation fluxes

General theory

The restrictions on the type of system considered in this paper are the same as those needed when deriving the diffusion layer thickness (7). These were that the solutions had the same total molar concentration C and a common anion but contained two cations (distinguished by subscripts 1 and 2) of equal valency z. The difference between the compositions of the two solutions, expressed as the equivalent fraction of either cation, must not be too large. If Q_1 ($= C_1/C$) denotes the equivalent fraction of 1, then for sodium and hydrogen ions, whose mobilities are in the ratio 1:7, the difference $\Delta Q \not> 0.2$ is a sufficient restriction. Where the mobilities of the pair of cations are less different ΔQ may be correspondingly larger. Zero hydrostatic and osmotic pressure differences between the two solutions are assumed so that anomalous osmotic flow is due only to the diffusion potential inside the membrane.

The theoretical treatment gave for $J_1{}^M$, the maximum steady flux of cations 1 from A to D in the absence of unstirred films, between two solutions whose composition parameters are denoted by superscripts A and D

$$J_1{}^M = \frac{D_M X}{z\delta}(q_1{}^A - q_1{}^D), \qquad [1]$$

where δ is the membrane thickness and X/z the molar concentration of counterions expressed per cm³ of swollen membrane. $q_1{}^A$ is the equivalent fraction of 1 in the membrane when it is in equilibrium with the solution containing equivalent fraction $Q_1{}^A$. It is related to $K_c{}^A$, the selectivity coefficient for the membrane in solution composition A, by

$$K_c{}^A = \left[\frac{q_1{}^A}{Q_1{}^A} \cdot \frac{Q_2{}^A}{q_2{}^A}\right]^z, \qquad [2]$$

with

$$q_1{}^A + q_2{}^A \quad Q_1{}^A + Q_2{}^A \quad 1 .$$

Analogous relations hold for solution D. In dilute solutions K_c is effectively independent of the total concentration C.

The integral interdiffusion coefficient D_M is given by (see eq. [13] of reference (7) from which the factor RT was accidentally omitted)

$$D_M = \left[\left(\frac{u_1' u_2 - u_1 u_2'}{u_1' - u_2'}\right) + \frac{u_1' u_2'}{z(u_1' q_1{}^0 + u_2' q_2{}^0)}\right] RT. \qquad [3]$$

Here $q_1{}^0$ and $q_2{}^0$ are the mean equivalent fractions $^1/_2\ (q_1{}^A + q_1{}^D)$ and $^1/_2\ (q_2{}^A + q_2{}^D)$ respectively and the mobilities primed and unprimed are connected by

$$u_i' = z\, u_i + \frac{w}{F} . \qquad [4]$$

The electro-osmotic constant w will be important later when discussing solution flow. The mobilities are also related to the self-diffusion coefficients D_i and equivalent conductivities λ_i of the ions in the resin by (9);

$$D_i = u_i RT \qquad [5]$$

and

$$\lambda_i = F^2 u_i'. \qquad [6]$$

Correction for non-ideality

In deriving equations [1] and [3] the activity gradients of the ions in the membrane were assumed to be identical with their concentration gradients. This restriction will now be removed by obtaining an expression for the additional flux $J_{1y}{}^M$, to be added to $J_1{}^M$, when the gradients of activity and concentration are not equal. According to the usual quasi-thermodynamic formulation

$$J_{1y}{}^M = -u_1 q_1 X \frac{RT}{z} \frac{d \ln y_1}{dx} \qquad [7]$$

and

$$J_{2y}{}^M = -u_2 q_2 X \frac{RT}{z} \frac{d \ln y_2}{dx} . \qquad [8]$$

x representing distance through the membrane and y the molar activity coefficient. The maintenance of electroneutrality requires

$$J_{1y}{}^M = -J_{2y}{}^M \qquad [9]$$

so that combination of [7], [8] and [9] gives

$$J_{1y}{}^M dx = -\frac{RTX\, u_1 u_2 q_1 q_2}{z(q_1 u_1 + q_2 u_2)} d \ln\left(\frac{y_1}{y_2}\right). \qquad [10]$$

The thermodynamic equilibrium constant K for the exchange of 1 and 2 between solution and resin may be written

$$K = K_c\left[\frac{y_1 \gamma_2}{\gamma_1 y_2}\right]^z = K_a\left(\frac{y_1}{y_2}\right)^z, \qquad [11]$$

which defines K_a. γ_1 and γ_2 are the activity coefficients of cations 1 and 2 in the solution phase so that the ratio γ_2/γ_1 is determinable using *Harned*'s rule (10) enabling K_a to be obtained from K_c. Differentiation of [11]

gives

$$d \ln \left(\frac{y_1}{y_2} \right) = - \frac{1}{z} d \ln K_a \qquad [12]$$

and substituting this into [10] and integrating between solutions A at $x = 0$ and D at $x = \delta$ gives

$$J_{1y}{}^{M} = \frac{RTXu_1u_2}{z^2\delta(u_1 - u_2)^2} \left\{ (u_1 + u_2) \ln \frac{K_a{}^{D}}{K_a{}^{A}} - \int_{A}^{D} (q_1u_1 + q_2u_2)\, d \ln K_a - u_1u_2 \int_{A}^{D} \frac{d \ln K_a}{(q_1u_1 + q_2u_2)} \right\}. \qquad [13]$$

In the absence of a general relation between q_1 and K_a the remaining integrals must be evaluated graphically from data on K_a at various ionic fractions. Adding $J_y{}^{M}$ from [13] to J^{M} from [1] and [3] gives the total theoretical cation flux $J_{\text{tot}}{}^{M}$ for the system when the solutions have constant compositions right up to the membrane faces.

Variable ionic mobilities

Before introducing the effect of the unstirred films, a very simple form of flux equation, of interest in the discussion, will be considered. If the only forces producing the ionic flux were the concentration gradients and the diffusion potential then the calculated flux $J_{1q}{}^{M}$ would be given by

$$J_{1q}{}^{M} = - \frac{u_1RTX}{z} \frac{dq_1}{dx} - u_1FXq_1 \frac{d\varphi}{dx}, \qquad [14]$$

where $d\varphi/dx$ is the potential gradient, and similarly

$$J_{2q}{}^{M} = - \frac{u_2RTX}{z} \frac{dq_2}{dx} - u_2FXq_2 \frac{d\varphi}{dx}. \qquad [15]$$

These when combined to eliminate $d\varphi/dx$ give

$$J_{1q}{}^{M}\, dx = - \frac{RTXu_1u_2}{z(q_1u_1 + q_2u_2)} \cdot dq_1. \qquad [16]$$

Under the limiting conditions used here X is independent of q and x but integration of [16] requires the dependence of u_1 and u_2 on q and x. When the same problem arose in the derivations of [3] and [13] u_1 and u_2 were assumed to be independent of q and x over the range of membrane compositions between solutions A and D. If the same assumption is made with [16] the well known flux equation is obtained (11)

$$J_{1q}{}^{M} = - \frac{RTXu_1u_2}{z\delta(u_1 - u_2)} \ln \left[\frac{q_1{}^{D}u_1 + q_2{}^{D}u_2}{q_1{}^{A}u_1 + q_2{}^{A}u_2} \right]. \qquad [17]$$

It was shown in a previous study (12) that the mobilities were not independent of resin composition and for a bi-ionic system could be expressed by the linear forms

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= u_1{}^{0}(1 - \alpha q_2) \\ u_2 &= u_2{}^{0}(1 + \alpha q_1) \end{aligned} \right\} \quad \text{and} \qquad [18]$$

Here $u_1{}^{0}$ is the mobility of 1 in resin containing only cations 1 and analogously for $u_2{}^{0}$; α is a constant for the system at a particular total solution concentration. When [18] is substituted into [16] and the resulting equation integrated $J_{1q}{}^{M}(\alpha)$ is found to be given by

$$J_{1q}{}^{M}(\alpha) = - \frac{RTXu_1{}^{0}u_2{}^{0}}{\delta z(u_1{}^{0} - u_2{}^{0})} \left\{ \alpha(q_1{}^{D} - q_1{}^{A}) + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{s_2 + (1 - \alpha)q_1{}^{D} + \alpha q_1{}^{D2}}{s_2 + (1 - \alpha)q_1{}^{A} + \alpha q_1{}^{A2}} \right] \right.$$
$$\left. + \frac{(1 - \alpha - 2\alpha s_2)}{2\sqrt{B}} \ln \left[\frac{(2\alpha q_1{}^{D} + 1 - \alpha - \sqrt{B})\,(2\alpha q_1{}^{A} + 1 - \alpha + \sqrt{B})}{(2\alpha q_1{}^{D} + 1 - \alpha + \sqrt{B})\,(2\alpha q_1{}^{A} + 1 - \alpha - \sqrt{B})} \right] \right\}, \qquad [19]$$

where

$$s_2 = \frac{u_2{}^{0}}{(u_1{}^{0} - u_2{}^{0})} \quad \text{and} \quad B = (1 - \alpha)^2 - 4\alpha s_2. \qquad [20]$$

While it would be possible in principle to allow for variation of mobility with ionic fraction in the derivation of the more complete flux equations the complication of the resulting expressions would make them practically useless. A quantitative comparison of $J_{1q}{}^{M}$ and $J_{1q}{}^{M}(\alpha)$ will suffice to show that, even where the constant α is unusually large, its effect on the predicted fluxes is insignificant.

The correction for unstirred films

The relation between the flux J^{M}, calculated assuming no unstirred films, and the flux J expected in a diffusion cell with imperfect stirring was given in equation [33] of the previous paper (7). This is

$$\frac{J^{M}}{J} = 1 + \frac{2aXD_Mf}{C\delta\bar{D}}, \qquad [21]$$

where f is the effective thickness of the unstirred solution layer and $\bar{D}$ the mean interdiffusion coefficient of the cations 1 and

2 in the solutions A and D. The parameter a is given by

$$a = \frac{K_c^0}{[1 + (K_c^0 - 1)Q_1^0]^2}, \qquad [22]$$

where Q_1^0 is the mean equivalent fraction of 1 [i.e. $Q_1^0 = {}^1/_2(Q_1^A + Q_1^D)$] and K_c^0 the value of K_c in a solution of this mean composition. In calculating the theoretical fluxes J for comparison with experiment, J_{tot}^M has been substituted for J^M in [21], where

$$J_{tot}^M = J^M + J_y^M ,$$

thus correcting for the non-ideality of the cation mixture in the membrane.

Comparison with experimental fluxes

Experimental data for the fluxes of sodium and hydrogen ions across a phenol sulphonic acid membrane in solutions of 0.02 and 0.05 M at 15°, 25° and 35° C have been published previously (7). These are compared in table 1 with the fluxes calculated from equations [1], [13], [17], [19] and [21]. In these calculations a, X, δ, f and $\bar{D}$ were taken from reference (7). The mobilities u and u' were obtained using equations [5] and [6] with the experimental information in reference (12). The data for K_c given there were used to estimate the values of q_1 and q_2 from Q_1 and Q_2 and also to obtain K_a as a function of $(q_1u_1 + q_2u_2)$. The fluxes are listed as positive, each cation diffuses towards the solution in which it is the more dilute.

In table 1 the experimental conditions are defined by columns 1, 2, 3 and 4 while 5 gives the values of D_M calculated from eq. [3]. The flux of cations from eq. [1] is listed in column 6 and the extra flux due to the activity coefficient gradient, from eq. [13], is given in column 7. The signs are appropriate for the addition of J_y^M to J^M to give J_{tot}^M in column 8. The effect of the unstirred solution layers is shown by J/J^M from [21] listed in column 9. The film thickness $f = 4.4 \times 10^{-3}$ cm was used; this was the mean value obtained from the variation of membrane thickness method, which is the more reliable (7). The product of columns 8 and 9 gives the theoretical flux J_{calc} in column 10 which may be compared with the experimental values in column 11.

It can be seen that over the upper half of the table the calculated and experimental fluxes agree to within $\pm$ 10% which is satisfactory bearing in mind the number of parameters and complication of the expressions required in the calculations. In the lower half of the table J_{expt} is always significantly greater than J_{calc}, the discrepancy increasing from about 17% for the middle composition range to 30% for the solutions richest in hydrogen ions.

No convincing explanation of this partial failure of the theory can be suggested at present. It appears improbable that the approximations involved in the calculations or the experimental errors in the determination of the mobilities, equivalent fractions and fluxes could be entirely responsible for the regularly increasing divergence between J_{calc} and J_{expt}. It can be seen that J_y^M is a

Table 1

The fluxes of sodium and hydrogen ions across membrane 1 between chloride solutions

(1) C mole/l.	(2) temp. °C	(3) ionic fractn. $Q_H{}^A$	(4) ionic fractn. $Q_H{}^D$	(5) $D_M \times 10^6$ cm²sec⁻¹	(6) J^M	(7) J_y^M	(8) J_{tot}^M	(9) J/J^M	(10) J_{calc}	(11) J_{expt}	(12) J_q^M	(13) $J_q^M(\alpha)$	(14) J_σ^M
							all fluxes are in mole cm⁻² sec⁻¹ × 10⁻⁹						
0.02	15	0.125	0.225	13.44	4.72	0.20	4.92	0.622	3.06	2.72	3.25	3.33	1.47
0.02	25	0.125	0.225	16.83	5.91	0.25	6.16	0.625	3.85	3.59	4.16	4.10	1.75
0.02	35	0.125	0.225	20.73	7.28	0.30	7.58	0.624	4.73	4.45	5.26	5.28	2.02
0.05	15	0.125	0.225	13.33	4.68	0.24	4.92	0.806	3.96	4.13	3.46	3.78	1.22
0.05	25	0.125	0.225	16.62	5.84	0.30	6.14	0.808	4.96	5.30	4.43	4.63	1.41
0.05	35	0.125	0.225	20.40	7.17	0.41	7.58	0.808	6.13	6.44	5.58	5.65	1.59
0.02	15	0.425	0.575	6.68	3.48	— 0.01	3.47	0.639	2.22	1.95	2.61	2.61	0.87
0.02	25	0.425	0.575	8.55	4.46	— 0.01	4.45	0.642	2.86	2.64	3.42	3.18	1.04
0.02	35	0.425	0.575	10.76	5.61	— 0.02	5.59	0.641	3.58	3.33	4.38	3.96	1.23
0.05	15	0.425	0.575	6.99	3.65	— 0.01	3.64	0.809	2.94	3.44	2.79	2.96	0.86
0.05	25	0.425	0.575	8.96	4.67	— 0.01	4.66	0.810	3.78	4.43	3.65	3.69	1.02
0.05	35	0.425	0.575	11.29	5.89	— 0.02	5.87	0.810	4.75	5.45	4.69	4.59	1.20
0.02	15	0.725	0.875	4.21	2.14	— 0.10	2.04	0.671	1.37	1.64	1.88	1.77	0.26
0.02	25	0.725	0.875	5.43	2.77	— 0.14	2.63	0.675	1.77	2.21	2.46	2.23	0.31
0.02	35	0.725	0.875	6.89	3.51	— 0.18	3.33	0.675	2.24	2.70	3.15	2.79	0.36
0.05	15	0.725	0.875	4.45	2.27	— 0.11	2.16	0.828	1.79	2.39	2.00	2.07	0.27
0.05	25	0.725	0.875	5.73	2.92	— 0.14	2.78	0.830	2.31	2.99	2.62	2.61	0.30
0.05	35	0.725	0.875	7.28	3.71	— 0.20	3.51	0.829	2.91	3.86	3.40	3.27	0.31

small but not negligible addition to J^M which has the effect of increasing the difference between J_{calc} and J_{expt} in the hydrogen-rich solutions.

A comparison of columns 12 and 13 shows the effect on the calculated flux $J_q{}^M$ of assuming constant mean mobilities and linearly varying mobilities respectively. It is clear that the differences between the two columns are never comparable with the differences between J_{calc} and J_{expt} so that the assumption of constant mean mobilities does not introduce a significant error into J_{calc}.

Since $J_q{}^M$ was calculated including forces due to concentration and potential gradients only whereas J^M was calculated including also a force due to mass flow of the pore solution in the membrane, the difference $(J^M - J_q{}^M)$ gives the component of the flux due to this mass flow. This difference is listed as $J_\sigma{}^M$ in column 14. It is always an important contribution to the total calculated flux but decreases markedly from about 25–30% at the sodium-rich end of the composition scale to around 10% at the hydrogen-rich end. If this decrease did not occur in practice it would partly explain the increasing difference between J_{calc} and J_{expt} as the equivalent fraction of hydrogen ions is increased. This point is referred to again at the end of the paper.

The bi-ionic potential

Although most early theories of membrane selectivity were concerned with the calculation of membrane potentials (13) these are more difficult to treat than the fluxes. This is largely due to the number of regions in any experimental system across which potential differences may arise. These P. D. are additive and must all be evaluated whereas, in the steady state, the flux across every interface must be the same. Fig. 1 shows a schematic plot of potential against distance through the membrane and solution system considered in this paper. There are seven potential intervals to be evaluated, two electrode potentials, two diffusion potentials across unstirred solution films, two *Donnan* interphase potentials and the internal membrane potential.

In the steady state the concentration distribution throughout this system is fixed by the temperature and composition of the solutions. Hence the P. D. between the electrodes has a definite value in contrast with systems involving a free liquid junction.

When deriving the equations for this P. D. it is hard to keep a consistent policy with regard to activity coefficients such that undeterminable combinations of single ion activity coefficients do not appear in the final equations. The assumption, used for the flux equations, that the internal membrane potential is the only force driving solution through the membrane (7) in effect assumes that the activity of solvent is the same in the solutions on opposite sides of the membrane. This places a restriction on the activities of the solutes in these solutions, through the *Gibbs-Duhem* relation. As this assumption is not exactly satisfied in nature a minor compensation has to be made in the treatment of the P. D.

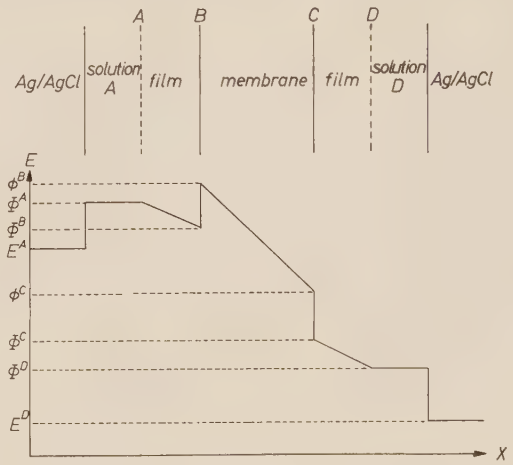


Fig. 1. Diagrammatic representation of the bi-ionic cell including a map of potential E against distance x through the cell

The equilibrium potentials

In fig. 1 E^A and E^D represent the potentials of the electrodes so that $(E^D - E^A)$ is the observable P. D. The symbol Φ, with superscript, is used to indicate the potential at the appropriate plane in the solution and similarly φ is the potential in the membrane. The P. D. between the electrode and the solution in the region A is given by

$$(E^A - \Phi^A) = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln C - \frac{RT}{zF} \ln \gamma_x{}^A , \quad [23]$$

where the electrode, of standard potential E_0, has been assumed reversible to the anions of valency z and activity coefficient γ_x. Combining this with the corresponding potential at the second electrode gives

$$(E^D - \Phi^D) - (E^A - \Phi^A) = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_x{}^A}{\gamma_x{}^D} \right) . \quad [24]$$

The P. D. across the membrane/solution interfaces at B and C are also equilibrium potentials, of the *Gibbs-Donnan* type. They are obtained by equating the chemical potentials μ of any ion species existing in both phases.

Thus at B

$$\mu_1^0 + RT\ln Q_1{}^B + RT\ln\gamma_1{}^B + zF\Phi^B = \bar{\mu}_1^0 + RT\ln q_1{}^B + RT\ln y_1{}^B + zF\varphi^B, \quad [25]$$

where μ_1^0 and $\bar{\mu}_1^0$ are the standard chemical potentials of cation 1 in the solution and membrane respectively. A similar equation can be written for the interface C. This may be subtracted from [25] to give

$$(\Phi^C - \varphi^C) - (\Phi^B - \varphi^B) = \frac{RT}{zF}\left[\ln\left(\frac{Q_1{}^B q_1{}^C}{q_1{}^B Q_1{}^C}\right) + \ln\left(\frac{y_1{}^C}{y_1{}^B}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_1{}^B}{\gamma_1{}^C}\right)\right]. \quad [26]$$

The film potentials

The P. D. across the unstirred solution films between A and B and between C and D can be treated by making use of the assumption that there is no flux of anions through the membrane. Since the effect of mass flow in these films has already been neglected, the forces on the anions are due only to the activity gradient and the potential gradient. For zero flux these must be equal and opposite so that

$$RT\frac{d\ln C_x}{dx} + RT\frac{d\ln\gamma_x}{dx} = zF\frac{d\Phi}{dx},$$

where C_x is the molar concentration of anions.

Integration across the film AB gives

$$(\Phi^B - \Phi^A) = \int_A^B d\Phi = \frac{RT}{zF}\left[\int_A^B d\ln C_x + \int_A^B d\ln\gamma_x\right], \quad [27]$$

which may be combined with the equivalent relation for film CD. The total film potentials are therefore expressed by

$$(\Phi^D - \Phi^C) + (\Phi^B - \Phi^A) = \frac{RT}{zF}\left[\ln\left(\frac{C_x{}^B}{C_x{}^A}\right) + \ln\left(\frac{C_x{}^D}{C_x{}^C}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_x{}^B}{\gamma_x{}^C}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_x{}^D}{\gamma_x{}^A}\right)\right]. \quad [28]$$

Now the concentration gradient in the films has been given in the previous paper (7); it is

$$\frac{dC_x}{dx} = \frac{J_1(U_1 - U_2)}{2RTU_1U_2},$$

where U_1 and U_2 are the mobilities of the cations in the solutions. When the films have equal thickness f the concentration differences ΔC across them are equal and given by

$$(C_x{}^B - C_x{}^A) = (C_x{}^D - C_x{}^C) = \Delta C = \frac{J_1 f(U_1 - U_2)}{2RTU_1U_2}. \quad [29]$$

Since $C_x{}^A = C_x{}^D = C$ and $\Delta C/C \gg 1$, one may write

$$\ln\left(\frac{C_x{}^B}{C_x{}^A}\right) + \ln\left(\frac{C_x{}^D}{C_x{}^C}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C}\right) - \ln\left(1 - \frac{\Delta C}{C}\right) \simeq \frac{2\Delta C}{C}.$$

Introducing this into [28] leads to

$$(\Phi^D - \Phi^C) + (\Phi^B - \Phi^A) = \frac{J_1 f(U_1 - U_2)}{zFCU_1U_2} + \frac{RT}{zF}\left[\ln\left(\frac{\gamma_x{}^B}{\gamma_x{}^C}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_x{}^D}{\gamma_x{}^A}\right)\right]. \quad [30]$$

The membrane potential

The internal membrane potential may be obtained from the differential flux equations which were (7)

$$J_1 = -u_1RT\frac{dc_1}{dx} - u_1c_1RT\frac{d\ln y_1}{dx} - u_1'c_1F\frac{d\varphi}{dx}$$

and

$$J_2 = -u_2RT\frac{dc_2}{dx} - u_2c_2RT\frac{d\ln y_2}{dx} - u_2'c_2F\frac{d\varphi}{dx}.$$

Adding these, remembering that $J_1 = -J_2$ and $dc_1 = -dc_2$, and introducing [12] to eliminate y_2 gives

$$d\varphi = \frac{RT(u_2 - u_1)}{F}\cdot\frac{dc_1}{(u_1'c_1 + u_2'c_2)} - \frac{RTu_2}{zF}\cdot\frac{c_2 d\ln K_a}{(u_1'c_1 + u_2'c_2)} - \frac{RT}{F}\left(\frac{u_1c_1 + u_2c_2}{u_1'c_1 + u_2'c_2}\right)\cdot d\ln y_1. \quad [31]$$

The approximation

$$\left(\frac{u_1c_1 + u_2c_2}{u_1'c_1 + u_2'c_2}\right) \simeq \frac{1}{z}$$

is now required to achieve an overall cancellation of y_1 because the form assumed for the mass flow neglected the solvent activity gradient. The error introduced is small and tends to zero for a membrane of low osmotic permeability. Integrating [31] from B to C then gives for the internal P. D.

$$(\varphi^C - \varphi^B) = \frac{RT}{zF}\ln\left[\frac{u_1'q_1{}^B + u_2'q_2{}^B}{u_1'q_1{}^C + u_2'q_2{}^C}\right] + \frac{RTu_2}{zF(u_2' - u_1')}\cdot\ln\left(\frac{K_a{}^B}{K_a{}^C}\right) + \frac{RTu_1'u_2}{zF(u_2' - u_1')}\int_B^C\frac{d\ln K_a}{(u_1'q_1 + u_2'q_2)} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{y_1{}^B}{y_1{}^C}\right). \quad [32]$$

The calculated P. D.

The observable P. D. ($E^D - E^A$) is obtained by adding together equations [24], [26],

[30] and [32] whence

$$(E^D - E^A) = \frac{RT}{zF}\left\{\ln\left(\frac{q_1{}^C\, Q_1{}^B}{Q_1{}^C\, q_1{}^B}\right) + 2z\ln\left(\frac{\gamma_{\pm 1}{}^B}{\gamma_{\pm 1}{}^C}\right) + \frac{J_1 f(U_1 - U_2)}{RTC\bar{U}_1 U_2} + \ln\left[\frac{u_1'\, q_1{}^B + u_2'\, q_2{}^B}{u_1'\, q_1{}^C + u_2'\, q_2{}^C}\right] + \frac{u_2}{(u_2' - u_1')}\ln\left(\frac{K_a{}^B}{K_a{}^C}\right) + \frac{u_1' u_2}{(u_2' - u_1')}\int_B^C \frac{d\ln K_a}{(u_1' q_1 + u_2' q_2)}\right\}. \quad [33]$$

In order to calculate $(E^D - E^A)$ the ionic fractions $Q_1{}^B$ and $Q_1{}^C$ at the membrane faces are required. These may be obtained from the flux and film thickness since

$$J_1 = -\bar{D}\frac{(Q_1{}^B - Q_1{}^A)C}{f} = -\bar{D}\frac{(Q_1{}^D - Q_1{}^C)C}{f}.$$

These may be rearranged to

$$Q_1{}^B = \left[Q_1{}^A - \frac{J_1 f}{C\bar{D}}\right]$$

and

$$Q_1{}^C = \left[Q_1{}^D + \frac{J_1 f}{C\bar{D}}\right], \quad [34]$$

where (see reference (7) eq. [34])

$$\bar{D} = \frac{RTU_1U_2}{Q_1{}^0 U_1 + Q_2{}^0 U_2},$$

with

$$Q_1{}^0 = \frac{1}{2}(Q_1{}^A + Q_1{}^D)$$

and

$$Q_2{}^0 = \frac{1}{2}(Q_2{}^A + Q_2{}^D).$$

The P. D. has been calculated from [33] for the same set of experimental conditions as for the fluxes. The *calculated* fluxes in table 1 were always used so that the calculated P. D. listed in table 2 are truly theoretical values. The table also shows a breakdown of the total P. D. into the internal membrane potential, the combined unstirred film potentials and the combined electrode and *Donnan* equilibrium potentials. This breakdown is not absolutely rigorous thermodynamically owing to activity coefficient difficulties, but it is sufficiently reliable to provide a basis for discussion.

It can be seen that the internal membrane potential was always the largest single factor and controlled the general behaviour of the total P. D. However, the equilibrium potentials are by no means negligible compared with the total P. D. even for dilute solutions of such similar ionic compositions. Some previous interpretations of observed bi-ionic potentials have not taken serious account of this factor.

The effect of unstirred films on the P.D. was considered by *Helfferich* (5) who was largely concerned with the striking effects obtainable when exchanging cations with different valencies. The film potentials are less important in experiments with two univalent ions. Under the stirring conditions used here, they accounted for a maximum of 20% of the P. D. with the 0.02 M solutions containing relatively little hydrogen. This fraction decreased to about 8% as the total and the hydrogen ion concentrations were increased.

Measurement of the bi-ionic potentials

Small silver/silver chloride electrodes were inserted in the effluent tubes leading from

Table 2

The bi-ionic diffusion potential differences

C mole/l.	temp °C	ionic fractn $Q_H{}^A$	ionic fractn $Q_H{}^D$	potential differences in mV equilib	films	internal	$(E^D - E^A)$ calc	$(E^D - E^A)$ expt
0.02	15	0.125	0.225	−0.98	−1.42	−3.85	−6.23	−4.2
0.02	25	0.125	0.225	−1.00	−1.40	−3.74	−6.14	−4.0
0.02	35	0.125	0.225	−1.04	−1.37	−3.63	−6.04	−4.0
0.05	15	0.125	0.225	−1.34	−0.73	−4.69	−6.76	−5.3
0.05	25	0.125	0.225	−1.37	−0.72	−4.54	−6.63	−5.4
0.05	35	0.125	0.225	−1.43	−0.71	−4.39	−6.53	−5.4
0.02	15	0.425	0.575	−0.64	−1.03	−3.29	−4.96	−4.8
0.02	25	0.425	0.575	−0.67	−1.03	−3.29	−4.99	−4.8
0.02	35	0.425	0.575	−0.69	−1.04	−3.28	−5.01	−4.9
0.05	15	0.425	0.575	−0.78	−0.54	−4.15	−5.47	−4.8
0.05	25	0.425	0.575	−0.81	−0.54	−4.18	−5.53	−4.8
0.05	35	0.425	0.575	−0.84	−0.55	−4.17	−5.56	−4.7
0.02	15	0.725	0.875	−0.68	−0.63	−2.44	−3.75	−3.6
0.02	25	0.725	0.875	−0.71	−0.64	−2.45	−3.80	−3.6
0.02	35	0.725	0.875	−0.73	−0.65	−2.51	−3.89	−3.6
0.05	15	0.725	0.875	−0.87	−0.33	−2.93	−4.11	−3.6
0.05	25	0.725	0.875	−0.87	−0.33	−2.99	−4.19	−4.1
0.05	35	0.725	0.875	−0.89	−0.34	−3.04	−4.27	−4.0

the stirred diffusion cell used in the flux measurements (7). The electrodes consisted of platinum wires sealed through B 5 cones and heavily plated with silver and finally with silver chloride. They fitted into B 5 sockets attached to the effluent tubes so that the electrodes were immersed in solutions identical with those leaving the half-cells enclosing the membrane. The diffusion cell itself was in a water thermostat but to avoid the possibility of a short circuit the electrode sockets were arranged just above the water level. The long narrow effluent tubes filled with dilute solutions introduced a large electrical resistance between the electrodes. Consequently the P. D. was measured using an electrometer circuit incorporating a *Ferranti* BDM 20 double triode in conjunction with a *Tinsley* potentiometer. The readings could be reliably determined to $\pm$ 0.1 mV, but uncertainties in the asymmetry of the electrodes and the possibility of unequal streaming potentials due to the flow in the effluent tubes meant that the potentials were significant to about $\pm$ 0.5 mV.

The P. D. were recorded during the steady state of each diffusion experiment; they are listed beside the calculated ones in table 2. It can be seen that for the six solutions containing the smallest mole fraction of hydrogen ions the theoretical values were significantly too large, the divergence being worse at 0.02 M. For the other solutions theory and observation usually agreed within experimental error though it is noticeable that the calculated P. D. was invariably the larger. No satisfactory explanation of the discrepancy at low mole fractions of hydrogen is apparent. It may be remarked that the calculated fluxes are in approximately the same relative disagreement with experiment but at the opposite end of the composition scale.

The rate of bulk flow

Even when the osmotic pressure difference between the solutions on either side of the membrane is negligible, there may still be transport of solvent across the membrane driven by the force exerted by the internal diffusion potential on the counterions in the pore solution. This anomalous osmosis has been treated theoretically by *Schlögl* (14). The electro-osmotic permeability w is defined as the volume of solvent flowing per second under a potential gradient of 1 V/cm through 1 cm^2 effective membrane area (12, 15). If the small difference between unity and the volume fraction of solvent in the pore solution of the membrane is neglected, then

$$\sigma = -w \frac{d\varphi}{dx}, \qquad [35]$$

where σ is the linear velocity of flow of the pore solution in the x direction. For a homogeneous membrane immersed in dilute solutions and a steady state of flow this may be integrated to

$$\sigma = -w \frac{\Delta\varphi}{\delta}, \qquad [36]$$

where $\Delta\varphi$ is the internal membrane potential $(\varphi^C - \varphi^B)$.

The permeability w at 25° C for the type of membrane used here has been determined already. It varies slightly with solution concentration and composition and the values required for [36] may readily be interpolated from the published data (12). Thus σ_{calc} has been obtained from the appropriate w and the theoretical internal diffusion potential; the values are presented in table 3.

Experimental determination of σ

The rate of bulk flow was measured using a modification of the apparatus described for the study of electro-osmosis (12). The electrode chambers in this apparatus were connected to reservoirs of the required solutions immersed in the thermostat. With the cell stirrers operating, the solutions were allowed to flow through the half-cells and drip to waste from the horizontal capillaries. After allowing sufficient time for a steady state to be established the taps below the reservoirs were closed and the positions of the menisci in the capillaries adjusted. Their progress was then recorded at frequent intervals of time. The membrane was unsupported in order to permit a close approach of the stirrers and it was found that the rate of the meniscus movements took a few minutes to build up to a maximum value which then remained apparently constant for long enough to enable the rate to be determined precisely. The positions of the menisci had to be readjusted from time to time and the same lag period was required before a satisfactorily constant rate could be observed. The rate, determined at a number of times after the first closing of the taps, was extrapolated back to this zero time in order to assess the true rate of volume flow before any exchange of cations had occurred across the membrane. Dividing this observed rate

Table 3

The velocity of bulk flow σ and the flux component J_σ at 25° C

C mole/l.	ionic fractn $Q_H{}^A$	ionic fractn $Q_H{}^D$	$w \times 10^4$ $cm^2 volt^{-1} sec^{-1}$	σ_{calc} $cm\ sec^{-1} \times 10^{-6}$	σ_{expt} $cm\ sec^{-1} \times 10^{-6}$	$J_{\sigma\,calc}$ mole $cm^{-2}\ sec^{-1} \sim 10^{-9}$	$J_{\sigma\,expt}$ mole $cm^{-2}\ sec^{-1} \sim 10^{-9}$	$J_\sigma{}^M \times J/J^M$ mole $cm^{-2}\ sec^{-1} \sim 10^{-9}$
0.02	0.125	0.225	1.43	4.5	3.8	0.934	0.788	1.094
0.05	0.125	0.225	1.42	5.4	5.5	1.085	1.110	1.139
0.02	0.425	0.575	1.49	4.1	3.2	0.665	0.519	0.668
0.05	0.425	0.575	1.48	5.2	4.8	0.837	0.774	0.826
0.02	0.725	0.875	1.56	3.2	2.3	0.208	0.149	0.209
0.05	0.725	0.875	1.55	3.9	3.7	0.251	0.239	0.249

in $cm^3\ sec^{-1}$ by the effective membrane area in cm^2 gave the experimental bulk flow rate σ of the membrane pore solution in $cm\ sec^{-1}$. The results of these experiments are given in table 3.

There is a satisfactory agreement between the calculated and experimental values of σ at 0.05 M but the experimental values are noticeably the lower in the 0.02 M solutions. This may be due to the stirring in the osmosis cell being less effective than in the diffusion cell so that the unstirred solution films were thicker. Every attempt was made to obtain similar stirring conditions in the two cells but the longer construction of the osmosis cell made this impossible at the same paddle speeds. The general connection between the internal membrane potential, electro-osmotic permeability and bulk flow due to anomalous osmosis in a bi-ionic system seems to be confirmed by these experiments.

Direct calculation of the cation flux due to bulk flow

The effect of bulk flow on the cation fluxes was included in the flux equations through the use of the mobilities u'. This procedure presupposed that eq. [35] was true. It can be tested by calculating directly the cation flux due to the bulk flow taking σ to be an experimental quantity not specifically related to $d\varphi/dx$ and comparing these values with $J_\sigma{}^M \times J/J^M$ from table 1.

If the differential flux equation is written

$$J_1 = -u_1 c_1 \left[RT \frac{d \ln c_1 y_1}{dx} + zF \frac{d\varphi}{dx} \right] + \sigma c_1, \quad [37]$$

with an analogous relation for $J_2\ (= -J_1)$, then elimination of $d\varphi/dx$ gives a flux equation containing three terms, J_q for the concentration gradient, J_y for the activity coefficient gradient and one for the bulk flow which is

$$J_\sigma = \frac{\sigma X (u_2 - u_1)}{z\delta} \int_B^C \frac{q_1 q_2}{u_1 q_1 + u_2 q_2} \cdot dx \ . \quad [38]$$

Integration of this equation requires a relation between dq_1 and dx. This may be obtained by noting that in the steady state dJ/dx is zero but this gives a very complicated differential equation. Setting instead dJ_q/dx from [16] equal to zero and evaluating dq_1/dx from this gives an approximate but simple result whose use is justified by the observation that, comparing columns 12 and 6 in table 1, J_q is always the major component of the flux J_{tot}. Thus it is found that

$$dx \simeq \frac{\delta (u_1 - u_2) dq_1}{Y (u_1 q_1 + u_2 q_2)}, \quad [39]$$

where

$$Y = \ln \left[\frac{u_1 q_1{}^C + u_2 q_2{}^C}{u_1 q_1{}^B + u_2 q_2{}^B} \right] . \quad [39\,a]$$

Introducing [39] into [38] and integrating gives

$$J_\sigma = \frac{\sigma X}{z Y (u_1 - u_2)} \cdot \left\{ (u_1 - u_2)(q_1{}^C - q_1{}^B) - (u_1 + u_2) Y + u_1 u_2 \left(\frac{1}{u_1 q_1{}^B + u_2 q_2{}^B} - \frac{1}{u_1 q_1{}^C + u_2 q_2{}^C} \right) \right\} . \quad [40]$$

The boundary ionic fractions q^B and q^C have been evaluated in connection with the membrane potentials so that J_σ may be calculated from [40], using either σ_{calc} or σ_{expt}. The results of these calculations are shown in the final columns of table 3.

$J_{\sigma\,calc}$, obtained using σ_{calc}, agrees very closely with $J_\sigma{}^M \times J/J_\sigma{}^M$. Since σ_{calc} like $J_\sigma{}^M$ depends upon the use of [35], this shows that the approximate dq_1/dx of [39] is valid. While $J_{\sigma\,expt}$, from σ_{expt}, is less than $J_\sigma{}^M \times J/J^M$, in the worst case the difference is 0.06×10^{-9} mole $cm^{-2}\ sec^{-1}$ compared with a discrepancy of 0.44×10^{-9} between J_{calc} and J_{expt} for the same experiment. It appears therefore that failure to include correctly the flux produced by the bulk flow of solution cannot explain the inability of the flux equations to predict the cation fluxes when the ionic fraction of hydrogen in the solutions is high. It is interesting that J_σ changes by a factor of 5 while σ changes by only 1.5 between the ends of the mole fraction scale.

Conclusion

In the course of this study a number of the experimental consequences of the quasi-thermodynamic treatment of charged membranes have been examined. The theory itself has been set out in greater and more consistent detail than hitherto and the membrane and solutions used for the experimental work were deliberately chosen to test the theory under favourable conditions. The correspondence between theory and experiment is generally satisfactory but there are quantitative differences of a regular nature which are outside the limits of experimental error and computational uncertainty. It seems improbable that further refinement of detail will remove these differences. Perhaps there are forces of interaction between the components of the system which have so far been omitted from the theory but the authors believe a more plausible explanation lies in the imperfections of the membrane structure. Probably no membranes are available which are as homogeneous in all respects as the theory requires due to the random character of the polymer reactions used in their preparation (16).

Summary

A detailed examination has been made of the quasi-thermodynamic representation of the ion fluxes in a bi-ionic system consisting of a cation-exchange membrane separating dilute solutions containing different cations of the same valency. The effects of concentration, activity coefficient and potential gradients and of bulk flow of solution through the membrane have all been included and corrections applied for the unstirred solution films at the membrane faces. The significance of ionic mobilities which vary with membrane composition has also been considered and the effect of the variation shown to be small.

Calculated fluxes for the exchange of hydrogen and sodium ions have been compared with observed values published previously. The agreement was usually within $\pm$ 10% but when the membrane contained a large equivalent fraction of hydrogen ions the observed fluxes were up to 30% larger than the calculated ones.

New equations have been derived for the potential difference which can be observed by inserting electrodes, reversible to the anions, into the solutions on either side of the membrane during the steady state of flux. The treatment is as rigorous thermodynamically as is possible and includes all the forces contributing to the fluxes together with the equilibrium potentials at the electrodes and membrane/solution interfaces.

The potential differences measured during the flux experiments have been compared with the calculated values and a good agreement observed in most cases. When the equivalent fraction of sodium in the membrane was large the observed potentials were significantly smaller than the theoretical ones.

The internal membrane potential was the major component of the total potential. The calculated membrane potential has been used with the measured electro-osmotic permeability of the membrane to predict the rate of bulk flow of solution during the steady state. An experimental determination of this bulk flow is described and the results are found to agree well with the calculated values in 0.05 M solutions though the observed values are a little low in the 0.02 M solutions. This was probably due to the stirring in the anomalous osmosis cell being less efficient than that in the diffusion cell for which the potential was estimated.

The observed bulk-flow rate has been used to make a direct estimate of the cation flux contributed by solution flow in the membrane. This agreed closely with the corresponding flux calculated from the theoretical flux equations. This flux component is much smaller when the membrane contains mainly hydrogen ions than when it contains mainly sodium ions but it appears that there is no error in this part of the theoretical treatment which could account for the observed disagreement between the experimental and theoretical fluxes for a hydrogen-rich membrane.

It has been concluded that the quasi-thermodynamic theory is generally successful in correlating a large number of experimental properties of bi-ionic systems of this type. Deviations occur at one end of the composition scale for the fluxes and at the other end for the potential differences. It seems unlikely that detailed refinements of theory will remove these divergences which are more probably due to imperfections in the membrane structure preventing it from corresponding exactly with the stringent conditions of homogeneity required by the theory.

Zusammenfassung

Eingehende Prüfung der quasithermodynamischen Darstellung der Ionenflüsse in biionischen Systemen, die aus einer Kationen-Austauschermembran besteht, welche verdünnte Lösungen verschiedener Kationen gleicher Valenz enthält, wurden durchgeführt. Die Wirkung von Konzentration, Aktivitätskoeffizient und Potentialgradienten und des Gesamtflusses der Lösung durch die Membran wurden sämtlich einbezogen und Korrekturen für die trotz Rührung ruhenden Lösungsfilme auf den Membranflächen angebracht. Die Höhe der Ionenbeweglichkeiten, die mit der Membranzusammensetzung variieren, wurde ebenfalls betrachtet und gezeigt, daß dieser Effekt gering ist.

Die berechneten Flüsse für den Austausch von Wasserstoff und Natriumionen wurden früher publiziert. Die Übereinstimmung lag innerhalb $\pm$ 10%, doch wenn die Membran eine große äquivalente Fraktion von Wasserstoffionen enthielt, waren die beobachteten Flüsse 30% größer als die berechneten.

Neue Gleichungen wurden für die Potentialdifferenzen abgeleitet, die durch Einbringung von gegenüber Anionen reversiblen Elektroden in die Lösung beiderseits der Membran im Zustand stationären Flusses beobachtet werden können. Die Berechnung ist so streng thermodynamisch als möglich und schließt alle Kräfte ein, die zu den Flüssen zusammen mit den Gleichgewichtspotentialen an den Elektroden und den Oberflächen zwischen Membran und Lösung beitragen.

Die gemessenen Potentialdifferenzen während der Flußexperimente wurden mit den berechneten Werten verglichen und in den meisten Fällen als in guter Übereinstimmung gefunden. Wenn die äquivalente Fraktion von Natrium in der Membran groß war, waren die beobachteten Potentiale merklich geringer als die theoretischen.

Das innere Membranpotential hatte den Hauptanteil am totalen Potential. Die berechneten Membranpotentiale wurden zusammen mit der elektro-osmotischen Permeabilität der Membran verwendet, um die

Geschwindigkeit des Gesamtflusses der Lösung im stationären Zustand vorauszusagen. Eine experimentelle Bestimmung dieses Gesamtflusses wird beschrieben, und die Ergebnisse sind mit den berechneten Werten für 0,05 *M*-Lösungen in Übereinstimmung, obgleich die beobachteten Werte für die 0,02 *M*-Lösungen ein wenig zu klein sind. Dies ist wahrscheinlich der Rührung in der anomalen osmotischen Zelle, die weniger wirksam ist als die in der Diffusionszelle, für die das Potential abgeschätzt war, zuzuschreiben.

Die beobachtete Gesamt-Flußgeschwindigkeit wurde verwendet, um den Kationenfluß, soweit er durch Lösungsfluß in der Membran erfolgt, abzuschätzen. Das stimmt gut mit den korrespondierenden Flüssen überein, die sich aus den theoretischen Flußgleichungen berechnen lassen. Diese Flußkomponente ist viel kleiner, wenn die Membran hauptsächlich Wasserstoffionen enthält statt hauptsächlich Natriumionen, doch scheint es, daß ein gewisser Fehler in diesem Teil der theoretischen Behandlung enthalten ist, der für die beobachteten Differenzen zwischen den experimentellen und theoretischen Flüssen für eine wasserstoffreiche Membran auftritt.

Es läßt sich schließen, daß die quasithermodynamische Theorie im allgemeinen erfolgreich ist im Zusammenbringen einer großen Anzahl experimenteller Eigenschaften von biionischen Systemen diesen Typs. Abweichungen am einen Ende des Bereichs der Zusammensetzung für Flüsse und am anderen Ende für Potentialdifferenzen treten auf. Es scheint unwahrscheinlich, daß weitere Verfeinerung der Theorie diese Widersprüche beseitigt, die mehr wahrscheinlich Unvollkommenheiten in der Membranstruktur zuzuschreiben sind, welche die exakte Übereinstimmung mit den einschränkenden von der Theorie geforderten Bedingungen der Homogenität verhindert.

References

1) *Stewart, R. J.* and *W. F. Graydon*, J. Phys. Chem. **60**, 750 (1956).
2) *Helfferich, F.* and *H. D. Ocker*, Z. physik. Chem. N.F. **10**, 213 (1957).
3) *Schlögl, R.*, Z. physik. Chem. N.F. **1**, 305 (1954).
4) *Helfferich, F.*, Z. physik. Chem. N.F. **4**, 386 (1955).
5) *Helfferich, F.*, Disc. Faraday Soc. **21**, 83 (1956).
6) *Partidge, S. M.* and *A. M. Peers*, J. Appl. Chem. **8**, 49 (1958).
7) *Mackay, D.* and *P. Meares*, Kolloid-Z. **167**, 31 (1959).
8) *Peterson, M. A.* and *H. P. Gregor*, J. Electrochem. Soc. **106**, 1051 (1959).
9) *Meares, P.*, J. Polymer Sci. **20**, 507 (1956).
10) *Harned, H. S.* and *B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, chap. 14 (New York 1943).
11) *Teorell, T.*, Progress in Biophysics **3**, 305 (1953).
12) *Mackay, D.* and *P. Meares*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1221 (1959).
13) *Meyer, K. H.* and *J. F. Sievers*, Helv. Chim. Acta **19**, 649, 665, 987 (1936).
14) *Schlögl, R.*, Z. physik. Chem. N.F. **3**, 73 (1955).
15) *Mackie, J. S.* and *P. Meares*, Proc. Roy. Soc. A **232**, 498 (1955).
16) *Koschel, D.* and *R. Schlögl*, Z. physik. Chem. N.F. **11**, 137 (1957).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 1⁰.*

Herausgeber und Verlag

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies on Dielectric Properties of Polyoxymethylene (Derlin)

By Yōichi Ishida

With 2 figures and 1 table

(Received May 2, 1960)

Derlin acetal resin manufactured by Du Pont Co. Ltd. has recently attracted general attention from the practical view-point. This resin is characterized by its very high crystallinity (1) and its chemical structure of polyoxymethylene type (—CH_2O—) (2). The author who is interested in such characteristics of this resin has measured the dielectric properties of it.

The films of polyoxymethylene (Derlin) were prepared by pressing the pellets of Derlin-acetal resin between hot plates. The method of measurement is similar to that of the previous report (3).

The ε' and ε'' of polyoxymethylene (Derlin) were measured over frequencies from 20 c/s to 1 Mc/s, at various fixed temperatures. The two absorption peaks, the α-absorption (the high temperature absorption) and the β-absorption (the low temperature absorption) can be usually observed in the case of semi-crystalline polymers (4, 5). In this case, the behavior of one dielectric absorption as shown in figs. 1 and 2 could be measured at lower temperature, but another dielectric absorption, which is to appear at higher temperatures on the analogy of the cases of other semi-crystalline polymers (4, 5), could not be obviously measured. The reason for such a result, therefore, must be considered.

The values of ε'' for the two loss peaks at the fixed frequency of 100 c/s for polyvinyl chloride (3), polyethylene terephthalate (4) and polymonochlorotrifluoroethylene (5) are shown in table 1.

The values of ε'' for the two loss peaks both decrease with the increase of crystallinity (4, 5). As shown in table 1, however, as for the β-absorption, a great difference can not be found among the three polymers, but the α-absorption for polyethylene terephthalate and polymonochlorotrifluoroethylene with good crystallinity

Table 1

The values of ε'' for the two loss peaks at the fixed frequency of 100 c/s for polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate and polymonochlorotrifluoroethylene

Polymer	α-loss peak	β-loss peak
Polyvinyl chloride	1.05	0.07
Polyethylene terephthalate	0.07	0.03
Polymonochlorotrifluoroethylene	0.02	0.05

is much smaller than that of polyvinyl chloride with bad crystallinity. That is, table 1 suggests that the factor of crystallinity affects the α-absorption much more than it does the β-absorption. It is, therefore, expected that the α-absorption will be very small in the case of polyoxymethylene with highest crystallinity ($= 0{,}7 \sim 0.8$) (1). In addition to it, in the case of polymers with good crystallinity, the α-loss curve at a fixed temperature is very broad as mentioned in the previous report (6), and hence it is expected that the α-loss curve of polyoxymethylene with very high crystallinity will be very broad. Such characteristics may have made it difficult to identify clearly the α-absorption of polyoxymethylene.

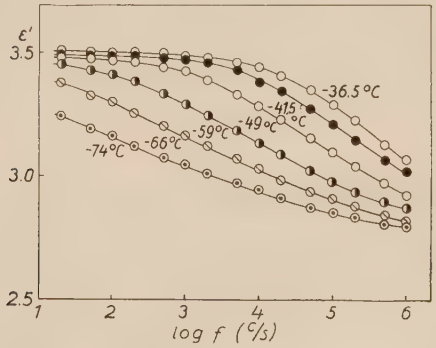


Fig. 1. DK as function of frequency (Derlin)

It might be, therefore, expected from such a viewpoint as mentioned above that the α-absorption would be measured clearly, if the sample with low crystallinity could be obtained by quenching.

The apparent activation energy for this dielectric absorption was calculated as 20 kcal/mole from the temperature-dependence of the loss maximum frequency.

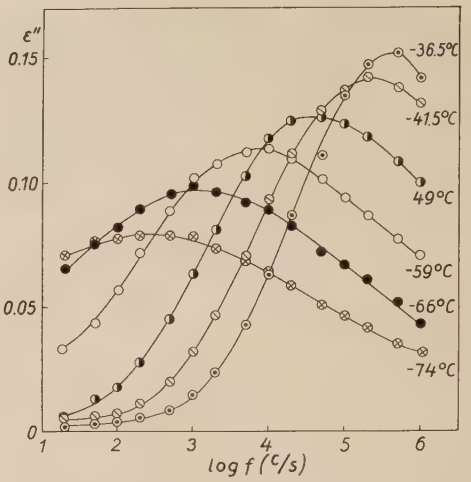


Fig. 2. ε'' as function of frequency (Derlin)

At present it is very difficult to clarify the mechanism of this dielectric absorption, but the fact that the apparent activation energy is small and the fact that the absorption exists in a temperature range where the modulus is in the order of glass state ($= 3 \times 10^{10}$ dyne/cm) suggests that this absorption will not be attributed to such orientational relaxation of dipole groups as related with diffusional motion of segments.

The author wishes to thank Prof. *M. Takayanagi* and Prof. *F. Irie* of Kyushu University for their helpful suggestions contributed to the background required for the performance of this work. He is indebted to Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafugi* for their instructive discussions and to Mr. *M. Matsuo*, Mr. *M. Yoshino* and Mr. *T. Nakamura* for their kind help. He thanks Dr. *M. Watanabe* of Toyo Rayon Co. Ltd. for providing the sample.

References

1) *Hammer, C. F., T. A. Koch* and *J. F. Whitney*, Appl. Polymer Sci., **1**, 169 (1959).
2) *Koch, T. A.* and *P. E. Lindvig*, ibid. 164 (1959).
3) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
4) *Reddish, W.*, Trans. Faraday Soc. **46**, 459 (1950).
5) *Nakajima, T.* and *S. Saito*, J. Polymer Sci. **31**, 423 (1958).
6) *Ishida, Y., M. Yamamoto* and *M. Takayanagi*, Kolloid-Z. **168**, 124 (1960).
7) *Yoshino, M.* and *M. Takayanagi* (to be published).

Dielektrische Messungen an pharmazeutischen Zubereitungen

*Von K. H. Lüdde (Weimar)**)

Mit 1 Abbildung und 4 Tabellen

(Eingegangen am 23. Mai 1960)

Solche Messungen sind bisher kaum vorgenommen worden. Der innere Grund liegt wohl daran, daß 1. dielektrische Apparate relativ teuer sind und 2., soweit es sich um pharmazeutische Zubereitungen handelt, die Konstitutions- und Strukturermittlung nicht in den Vordergrund treten, da meist nur bekannte Stoffe rezeptiert werden. Hinzu kommt, daß die pharmazeutischen Zubereitungen fast immer Vielstoffsysteme wechselnder Zusammensetzung sind und in den seltensten Fällen aus reinen Nichtelektrolyten bestehen, die ja für die dielektrischen Messungen bisher fast ausschließlich vorbehalten sind. Pharmazeutische Zubereitungen sind meistens Stoffsysteme, die irgendwelche Stoffe mit Leitfähigkeiten aufweisen und deren Einfluß

*) Weimar, Goetheplatz 1.

eine Erhöhung der DK mit sich bringt, denn mit steigender Leitfähigkeit strebt die DK dem Wert ∞ zu. Hinzu kommt, daß mit den meisten Meßzellen DK-Messungen nur bis zu einer DK von 80–100 möglich sind.

Es wurde nun festgestellt, daß dielektrische Messungen an den unterschiedlichsten pharmazeutischen Präparaten vielfach überraschende und zum Teil verblüffende Ergebnisse zeigten und daß in den *seltensten Fällen lineare Beziehungen zwischen Zusammensetzung* und den gemessenen DK-Werten bestehen und daß die DK-Werte infolge der Leitfähigkeit ihrer Präparate weit über 100 liegen. Als Beispiel hierfür führe ich die Tinkturen an, die, obwohl sie im wesentlichen aus einem Alkohol-Wasser-Gemisch mit im Durchschnitt bis zu etwa 5% Fremdstoffen bestehen, eine größere DK als Wasser haben und nicht, wie es nach dem Alkohol-Wasser-Gemisch sich berechnen würde, eine DK von etwa 40–60. Auch bei Salben zeigen sich überraschende Werte. Ich erwähne besonders die Ichthyolvaseline und die Ichthyolsalbe, die mit Ungt. molle gemacht ist. Die DK-Werte einer 50%igen Ichthyol-Vaseline liegen sogar über der des reinen Ichthyols (Tab. 1). Vergleichende

Tabelle 1

DK-Werte von Ichthyolsalben

Gehalt	Vaseline	Ungt. molle
0%	2,0	3,25
10%	3,4	162,0
20%	7,2	—
30%	18,0	270,0
40%	340,0	—
50%	320,0	300,0
100%	260	—

Messungen an KCl-Lösungen haben gezeigt, daß das Maximum der DK für letztere bei etwa 5.10^{-3} normal liegt und dann leicht abfällt, um trotz weiter steigender Leitfähigkeit (LF) den gleichen Betrag zu behalten. Abb. 1. zeigt das Verhalten der LF $\varkappa$ und der DK.

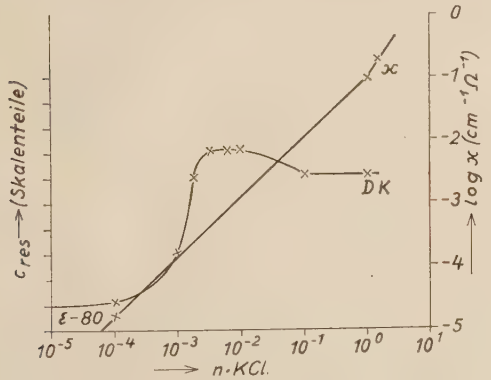


Abb. 1. Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von KCl-Lösungen

Ähnliches Verhalten wurde bei einer Targesinlösung für die DK festgestellt, die bei einer Konzentration von etwa 0,5% den Höchstwert erreichte, um dann abzufallen und bei noch größerer Konzentration ebenfalls den gleichen Wert zu behalten (Tab. 2). (Ich spreche in allen diesen Fällen von einer *scheinbaren* DK, da es nicht ganz ersichtlich ist, welche Anteile der DK durch LF bedingt sind.) Gemessen wurden diese Werte mit elektrodenlosen Meßzellen, mit überzogenen Silberelektroden nach einer Arbeit von *Fradkina* (1) und mit

Tabelle 2

DK-Werte einer wässrigen Targesinlösung

0 %	80
0,1%	104
0,5%	216
1 %	210
5 %	194
10 %	194

blanken Platinelektroden, die mit einem Widerstand von 20 kΩ und einem Kondensator von 1000 pF gedämpft waren und eine Kapazität von 0,1–0,5 pF aufwiesen, und dieselben Beziehungen festgestellt. Die Werte wurden mittels der Eichflüssigkeiten Benzol-Nitrobenzol und Wasser extrapoliert, was nach einer Arbeit von *R. Leader* (2) möglich ist. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß die Eichkurven für die oben benutzten Zellen mit einer Geraden am besten übereinstimmten, wenn die Skalenteile linear und die DK logarithmisch aufgetragen wurden. Für die Messungen wurde das DK-Meter nach *Oehme* benutzt mit einer Meßfrequenz von 7 MHz.

Tabelle 3

DK - LF - p_H-Wert – Trockenrückstand von Tinkturen

Name	DK	LF cm^{-1} Ω^{-1}	p_H	Alkoholgehalt Gew.-%	Trockenrückstand
Tinctura Myrrhae	49	$9{,}58 \cdot 10^{-5}$	4–5	86%	3,8–5,6
Tinctura Aurantii	200	$4{,}91 \cdot 10^{-4}$	5,6–6,0	60%	5,5–7,5
Tinctura Valerianae	260	$5{,}16 \cdot 10^{-4}$	4,9–5,9	60%	3,3–5,0
Tinctura Arnicae	320	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	5–6	60%	1,4–2,1

Bei Tinkturen bestehen sicher Beziehungen zwischen p_H-Wert – LF, DK und der Menge der gelösten Stoffe. Es wurde aber festgestellt, wie aus Tab. 3 ersichtlich, daß die Bestimmung einer dieser Konstanten keinen Rückschluß für die anderen erlaubt.

Für Emulsionen und Salben (Tab. 4) ergab sich, daß die Emulsionstypen sich deutlich dielektrisch unterscheiden.

Tabelle 4

DK-Werte von Emulsionen und Salben

Stoffe	DK	%Wasser	
Eucerin + H_2O	10,0	75%	
Ungt. molle	3,25	10%	
Ungt. molle + 150% H_2O	24,0	64%	
Ungt. leniens	6,1	25%	
Ungt. molle + 20% H_2O	4,6	25%	
Ungt. Lanetti	230	60%	
Lebertranemulsion I	190	60%	fein dispers
,, II	420	50%	grob dispers
Nervenbalsam I	105	50%	(ca. 50% Chloroform)
Nervenbalsam II	260	10%	(80% Dichloraethan)
Ölemulsion DAB	210	85%	
Lotio alba	102	20%	
Lotio alba aquosa	180	37,5%	
Milch	> 320		

Diese Messungen wurden alle als Relativmessungen (3) ausgeführt und stellen keine Absolutwerte dar, da für die pharmazeutische Analyse Absolutwerte nicht in jedem Falle notwendig sind. Beiliegende Tabellen sollen nur einen Überblick über die Größenordnung der zu erwartenden DK-Werte der einzelnen pharmazeutischen Zubereitungen vermitteln. Es steht zu erwarten, daß dielektrische und evtl. Leitfähigkeitsmessungen in Verbindung mit pharmakologischen Untersuchungen ähnliche Beziehungen zwischen therapeutischem Effekt und physikalischer Konstante ergeben wie beim p_H-Wert.

Weitere Veröffentlichungen zu diesem Thema erfolgen in pharmazeutischen Fachzeitschriften.

Herrn Professor Dr. *Schütz*, Jena, und Herrn Dipl.-Chem. *F. Oehme*, WTW, Weilheim/Obb., danke ich für einige wertvolle Hinweise.

Schrifttum

1) *Fradkina*, Kolloid-J., **19**, 480–484, Juli/August 1956.
2) *Leader, G. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 856, 5731 (1951).
3) *Lüdde, K. H.*, Dtsch. Apoth.-Ztg. **10**, 221–222, (1958). *Lüdde, K. H.*, Dtsch. Apoth.-Ztg. **51**, 1307–1312 (1958).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Über den Einfluß der Lagerung auf die Innere Energie von kaltverstrecktem Polyvinylchlorid

Von F. H. Müller und Ad. Engelter

Mit 1 Abbildung

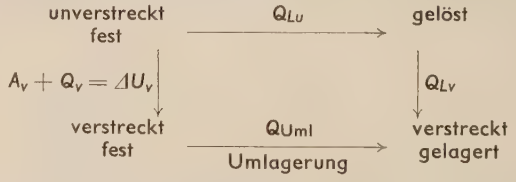
(Eingegangen am 3. Juni 1960)

Bei der Kaltverstreckung hochpolymerer Materialien wird ein Teil der aufgewendeten mechanischen Arbeit zur Erhöhung der Inneren Energie verbraucht, der Rest als Wärme dissipiert. Dies ließ sich durch Untersuchungen des Verstreckungsprozesses zeigen, bei denen gleichzeitig das Zug-Dehnungs-Diagramm und der Wärmestrom aus der Probe registriert wurden (1).

In fast allen nach dieser Methode erhaltenen Registrierkurven tritt eine Erscheinung auf, auf die in der zitierten Arbeit seinerzeit nicht näher eingegangen wurde: Mit Beginn der Entlastung der Probe (Abb. 1, CD) nimmt diese zuerst Wärme aus der Umgebung auf; dann aber setzt eine langsam ausklingende Wärmeproduktion ein. Man kann sich vorstellen, daß sich zuerst – ähnlich wie beim Kautschuk – bevorzugt die Entropie der orientierten Probe erhöht, dann aber ein exothermer Umlagerungsprozeß einsetzt, der einen Teil der erzielten Erhöhung der Inneren Energie des Materials abbaut. Bei Entlastung versucht sich die Entropie durch elastische Entspannung sofort zu erhöhen. Dies wirkt sich als (eingefrorene Entropie-)Spannung aus, die sich zuerst rascher, später langsam, evtl. bis zum Stillstand des Prozesses durch Umlagerung im Kleinen abbaut (unter Erniedrigung der Inneren Energie). Ist die Relaxationszeit dieses Erholungsprozesses groß, so wird der Wärmestrom entsprechend klein, und damit ist er meßtechnisch nicht mehr erfaßbar.

Über das Ausmaß dieser hypothetischen Umlagerung und der damit verknüpften Verminderung der Inneren Energie läßt sich ohne zusätzliche Messungen nichts aussagen. Die Innere Energie könnte auch bis zum Ausgangswert absinken; die Probe verhielte sich dann wie ein orientierter idealer Kautschuk ($\Delta U = 0$).

Zur weiteren Klärung dieser Frage wendeten wir eine indirekte Methode an: wir bestimmten die Lösungswärmen von verstrecktem und unverstrecktem Material und verglichen deren Differenz mit der Zunahme der Inneren Energie unmittelbar während der Verstreckung, wie sie im Verstreckungskalorimeter erfaßt wird. Dies soll durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Da bei der Umlagerung keine Arbeit nach außen geleistet wird, gilt: $\Delta U_{Uml} = Q_{Uml}$.

Aus dem Schema ergibt sich dann:

$$Q_{Uml} = -(A_v + Q_v) + Q_{Lu} - Q_{Lv}.$$

Als Untersuchungsmaterial wählten wir zur Vermeidung von Störeinflüssen durch Kristallisation Polyvinylchlorid. Die Größen A_v, Q_v und ΔU_v entnahmen wir den Messungen der oben zitierten Arbeit (1). Die Proben, die zu Lösungsversuchen verwendet wurden, bestehen aus dem gleichen Material wie die Proben für die damaligen Verstreckungsmessungen. Ebenfalls wurden die Verformungsbedingungen, d. h. Geschwindigkeit und Temperatur, reproduziert ($v = 0{,}014$ cm/sec, $T = 40°$ C). Bis zur Messung wurden die verstreckten Proben etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert. Je 5 Proben unverstrecktes und verstrecktes Polyvinylchlorid (je 100 mg) wurden in 1 g Chlorbenzol gelöst. Die Endkonzentration war also in den Einzelversuchen im Rahmen

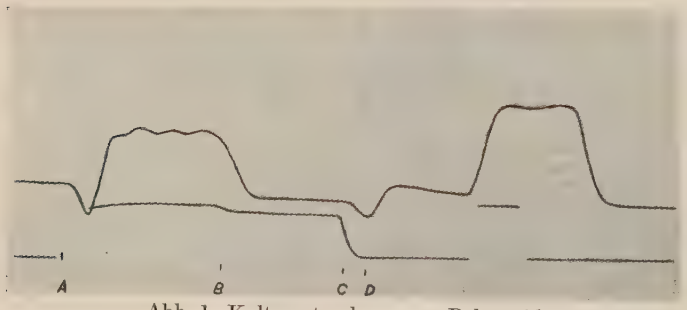


Abb. 1. Kaltverstreckung von Polyamid

der Meßgenauigkeit gleich, so daß die Differenz der Lösungswärmen nur auf verschiedenen Ausgangszuständen beruht. Bekanntlich muß der Vorgang des Lösens eines Glases zerlegt werden in die Wärme zum Aufschmelzen bei der Erweichung plus der Verdünnungswärme des Erweichten bis zur Endkonzentration. Die Verdünnungswärmen sind gleich. Gemessene Unterschiede betreffen also nur Unterschiede in den beiden eingefrorenen Zuständen, verstreckt und unverstreckt.

Die seinerzeitigen Auswertungen ergaben für A_v, Q_v und ΔU_v folgendes:

$$A_v = 7{,}1 \text{ cal/g}, \quad Q_v = -3{,}55 \text{ cal/g}, \quad \Delta U_v = 3{,}55 \text{ cal/g}.$$

Bei Bestimmung der Lösungswärmen fanden wir:

$Q_{Lu} = -3{,}95$ cal/g für unverstrecktes PVC,
$Q_{Lv} = -4{,}78$ cal/g für verstrecktes PVC.

Die mittlere Streuung der Einzelwerte beträgt 1,5%, wir schätzen den Gesamtfehler auf etwa 5%. Für die Wärmetönung bzw. Abnahme der Inneren Energie bei der Umlagerung ergibt sich somit

$$\Delta U_{\text{Uml}} = Q_{\text{Uml}} = -2{,}72 \text{ cal/g}.$$

Es ergibt sich also, daß *ein großer Teil der durch die Verstreckung erzielten Erhöhung der Inneren Energie schon bei einer Lagerung von nur etwa 24 Stunden wieder abgebaut wird*, nämlich innerhalb der Zeit, die erforderlich ist, um durch Verstreckung die zur Lösungswärmemessung erforderliche Menge von $5 \times 0{,}1$ g Verstrecktem anzusammeln.

Dieser Prozeß dürfte in Zusammenhang stehen mit der Beobachtung, daß viele Eigenschaften – Elastizitätsmodul, Bruchdehnung und dielektrischer Verlust – sich anschließend an die Verstreckung in Zeiten von Stunden bis Wochen langsam ändern können. Einzelheiten, insbesondere die Abhängigkeit von Lagerzeit und -temperatur, sollen durch weitere Messungen untersucht werden.

Schrifttum

1) *Engelter, Ad.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **157**, 89 (1958).

Buchbesprechungen

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts. Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure. Von *K. Denbigh*-Edinburgh. Übersetzt von *H. J. Oel*-Würzburg. XVIII, 474 Seiten mit 47 Abbildungen und 15 Tabellen (Darmstadt 1959, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 50,—.

Das 1955 in Cambridge University Press erschienene Lehrbuch von *K. Denbigh*, The Principles of Chemical Equilibrium, liegt nun auch in deutscher Übersetzung vor. Die englische Ausgabe dieses vorzüglichen Buches wurde bereits früher in dieser Zeitschrift ausführlich besprochen (Kolloid-Z. **151**, 74, 1957). Es erübrigt sich daher, nochmal auf den Inhalt einzugehen. Die Übersetzung hält sich im allgemeinen treu an den Urtext; gelegentliche Abweichungen in der Formulierung sind nicht immer sehr glücklich geraten, wie etwa der letzte Satz des Abschnitts 15–7 auf S. 436.

Im übrigen kann das wirklich ausgezeichnete Buch allen angehenden Physikochemikern und Chemikern nach wie vor bestens empfohlen werden.

K. Neumann (Giessen)

Biochemie der Ernährung. Von *K. Lang*-Mainz (Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 1) XVI, 412 Seiten mit 9 Abbildungen, 24 Schemata und 214 Tabellen (Darmstadt 1957, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 54. —.

Aus souveräner Kenntnis der Materie und mit bewährtem didaktischem Geschick gibt der Verfasser eine kritische Darstellung des derzeitigen Standes von dem umfangreichen Gebiet der Ernährungswissenschaft. Zuerst werden die Kohlenhydrate und Fette abgehandelt, diesen folgt, entsprechend seiner Bedeutung, in einem eigenen Kapitel das Cholesterin, danach Eiweiß, Mineralstoffe, Spurenelemente und schließlich, besonders ausführlich erläutert, die Vitamine, die etwa die Hälfte des Buches einnehmen. Ein straffes Sachregister, sowie die Literatur, in 654 Zitaten bis 1. 6. 1957 berücksichtigt, beschließen das Werk.

Bedenkt man die Fülle der mehr oder weniger allgemein verständlich gehaltenen Publikationen auf diesem weiten Gebiet, so ist es wirklich zu begrüßen, daß hiermit ein Werk vorgelegt wird, welches einen umfassenden Überblick über Theorie, Experiment und kritische Deutung der Ernährungsforschung gibt. Jahrzehntelange experimentelle Erfahrung auf dem Gebiete des intermediären Stoffwechsels läßt den Autor das Problem der menschlichen Ernährung rein von dieser Seite aus darstellen. Er ordnet die Ergebnisse der Ernährungsforschung sozusagen um dieses Grundgerüst sinnentsprechend an und erreicht damit, nicht mit subjektiver Darstellung, sondern durch den Zwang der Grundgesetze des intermediären Stoffwechsels, eine kritische Sichtung der experimentell oder theoretisch fundierten Ergebnisse unzähliger Versuche und Ansichten. So werden auch eine Reihe von Irrtümern oder auf flüchtiger Kenntnis beruhender Aberglaube folgerichtig und einsehbar aufgerollt, wie, um nur ein Beispiel zu nennen, der vermeintlich gesündere Genuß von Rohzucker (Seite 13).

Anordnung und Durchführung der einzelnen Kapitel ermöglichen in ihrer straffen Konsequenz und in dem klaren Stil schnelle Orientierung, was durch die exzessiv angewandte Verdeutschung (Sukzinoxydase, Zystinreduktase) nach Gewöhnung nicht beeinträchtigt wird.

Das Werk wird einen großen Kreis von naturwissenschaftlich orientierten Personen und Betrieben ansprechen, doch wäre es besonders wünschenswert, wenn es in der praktischen Medizin Verwendung fände. Manche „mündliche Überlieferung" müßte zugunsten einer präzisen und präsenten Stoffwechsel- und Materiekenntnis weichen!

H. M. Rauen (Münster i. W.)

Das Properdin. Von *H. Schmidt*-Wabern/Bern (Fortschritte der Immunitätsforschung, Band 2), XII, 150 Seiten mit 15 Abbildungen und 19 Tabellen (Darmstadt 1959, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 28,—.

Hans Schmidt hat mit seinem Handbuch „Fortschritte der Serologie" (Darmstadt 1955) ein hervorragendes Nachschlagewerk herausgebracht. Um den Leser auf dem laufenden zu halten, hat der Autor begonnen, mit der Schriftenreihe „Fortschritte der Immunitätsforschung" sein Standardwerk weiterzuführen und durch aktuelle Themen

aus dem Gebiet der reinen und angewandten Immunitätsforschung zu ergänzen. Der Band „Die Konglutination – Das Komplement" (Darmstadt 1959) eröffnete diese Reihe. Der vorliegende zweite Band „Das Properdin" behandelt ein weiteres aktuelles Problem der Immunitätsforschung.

Das Properdin, das 1954 von *Pillemer* entdeckt wurde, ist ein normaler Bestandteil der Plasmaproteine. Es ist das schwerste Eiweißmolekül im Serum, seine Sedimentationskonstante beträgt $S_{20,w} = 27{,}0$. Mit dem Properdin, abgeleitet von pro perdere = zu zerstören, wurde die erste meßbare Substanz des Serums für dessen unspezifische Bakterizidie nachgewiesen. Seine normale Funktion steht wahrscheinlich mit der Entfernung funktionell verbrauchten Zellmaterials in Zusammenhang. Es besitzt die Fähigkeit, mit gewissen polysaccharidhaltigen Komplexen, wie sie in Membranen der Zellen vorkommen, Verbindungen einzugehen, die unter Mithilfe von Komplement zur Zytolyse führen können.

Nach einer Übersicht über die unspezifische Resistenz als Rahmen des Properdins werden in einzelnen Kapiteln seine Darstellung, sein Vorkommen, die Methoden zu seiner Bestimmung und besonders ausführlich seine Bedeutung für die unspezifische Resistenz abgehandelt. Ein getrenntes Kapitel befaßt sich mit den chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften.

Der Autor versteht es vorbildlich, die Beziehungen seines Wissenschaftszweiges zur Chemie, Physik und Mathematik, die die Immunitätsforschung im letzten Jahrzehnt so überaus bereichert haben, darzustellen. So wird der Chemiker, insbesondere bei biochemischer Fachrichtung, von der vorliegenden Monographie mit ihrer ausgezeichneten Literaturübersicht einen großen Nutzen haben.

M. Schönenberger (Marbach b. Marburg/Lahn)

Dynamik der mitteleuropäischen Mineralböden. Von *W. Laatsch*-München. 4. Auflage. XI, 280 Seiten mit 78 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1957, Theodor Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 21,50.

Dieser Grundriß der Bodenlehre, der der Bodendynamik einen besonders breiten Raum widmet, liegt bereits in der 4. Auflage vor. Da zwischen der 3. (einer völligen Neubearbeitung) und dieser Neuauflage nur zwei Jahre liegen, blieb der Text – abgesehen von einigen Berichtigungen und Ergänzungen – weitgehend unverändert, was besonders für den systematischen Teil gilt. Es sei deshalb auf die ausführliche Rezension von *H. Seifert* (Kolloid-Z. **143**, 44/45, 1955) zur 3. Auflage hingewiesen. Wenn für ein solches Werk innerhalb so kurzer Zeitspanne Bedarf für zwei Auflagen vorlag, so dokumentiert dies sehr eindeutig seinen Wert. Auch diesmal ist die Ausstattung sehr gut, und der auch für Studierende erschwingliche Preis verdient wieder besondere Erwähnung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von *P. Karrer*-Zürich, unter Mitwirkung verschiedener Fachkollegen. 13. Auflage. XX, 1080 Seiten (Stuttgart 1959, Georg Thieme Verlag). Preis: geb. DM 60,—.

Das Lehrbuch des Schweizer Nobelpreisträgers *Karrer* ist so allgemein verbreitet, bekannt und geschätzt, daß es manchmal als die „Bibel der organischen Chemie" bezeichnet wird. In der vorliegenden, neubearbeiteten Auflage verdient das Werk diesen Namen zu Recht. Das Buch ist zwar für den Studierenden geschrieben, aber es stellt auch für den fertigen Chemiker und für alle diejenigen, die mit organischer Chemie zu tun haben, ein ausgezeichnetes, übersichtliches und klar verständliches Informations- und Nachschlagewerk dar. Das beruht einmal auf der vorzüglichen didaktischen Anordnung des Stoffes, die sich in systematischer Weise auf Art und Zahl der funktionellen Gruppen im Molekül stützt, und zum anderen darauf, daß die wissenschaftlichen Erkenntnisse bis zum neuesten Stand behandelt und verarbeitet sind.

Der Autor hat zum ersten Mal eine Anzahl von Fachkollegen herangezogen, die einzelne Spezialkapitel bearbeitet haben. Neu ist ein anschauliches Kapitel über die Theorie der chemischen Bindung, speziell über die Kohlenstoff-Einfachbindung und Doppelbindung. Sehr erfreulich ist, daß die Neuauflage ein umfangreiches Kapitel über synthetische Makromoleküle enthält. In übersichtlicher Weise werden alle Möglichkeiten von Polymerisationsreaktionen in chemischer und kinetischer Hinsicht besprochen; die einzelnen Kunststoffe werden behandelt.

Wie auch schon in allen früheren Auflagen dieses Lehrbuches nehmen auch diesmal die Kapitel über die Naturstoffe einen breiten Raum ein und bilden den vielleicht interessantesten Teil des Buches. Die Kapitel über Polypeptide, Polysaccharide, Chinone, Alkaloide, Steroide usw. suchen an Vollständigkeit ihresgleichen. Der Abschnitt über die Biogenese von Naturstoffen bringt die letzten Erkenntnisse auf dem Gebiet der physiologischen Chemie.

Die Reaktionen der organischen Verbindungen werden im allgemeinen nach den üblichen elektronentheoretischen Grundlagen behandelt; allerdings wäre vom Standpunkt des Lernenden aus vielleicht eine noch konsequentere Anwendung der Elektronentheorie zu begrüßen. Der Autor hat seinen persönlichen Stil, den Stoff anschaulich und leicht lesbar darzustellen; allerdings bringt dieser Stil auch Formulierungen hervor, wie: „Durch Behandeln der Benzolhomologen mit Kaliumpermanganat werden die Seitenketten verbrannt und zum Carboxyl abgebaut."

Welchen Ruf das Lehrbuch von *Karrer* auch international besitzt, wird daraus deutlich, daß Übersetzungen des vorliegenden Werkes in die englische, französische, italienische, spanische, japanische und polnische Sprache vorliegen. Der Band ist drucktechnisch hervorragend ausgestattet. Trotz des geringfügig erweiterten Umfanges ist der Band handlicher als die früheren Auflagen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Brandlehre und chemischer Brandschutz. Eine Einführung in die Grundlagen. Von *L. Scheichl*-Bonn. 2. Auflage. XXIV, 420 Seiten mit 47 Abbildungen und 2 Tafeln (Heidelberg 1958, Alfred Hüthig Verlag GmbH). Preis: geb. DM 28,—.

Mit diesem Buch wird eine Einführung in die physikalisch-chemischen Grundlagen des Brennvorganges und der Brandlöschung vorgelegt.

Eine systematische Zusammenstellung langjähriger Erfahrungen aus der Praxis und eigener Arbeiten des Autors vermittelt ein vollständiges Bild der Kenntnis vom Brand und von der Wirkung der Löschmittel. Nicht nur der theoretisch Interessierte, sondern auch der Praktiker erhält wertvolle Aufschlüsse über die Löschtechnik.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Fundamentals of Chromatography (Grundlagen der Chromatographie). Von *H. G. Cassidy*-New Haven (Technique of Organic Chemistry, Vol. 10) XVII, 447 Seiten mit 100 Abbildungen und 60 Tabellen (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 9.75.

Das Gesamtgebiet der Chromatographie wurde 1951 in Band 5 („Adsorption and Chromatography") der von *A. Weissenberger* herausgegebenen Reihe auf wenig mehr als 100 Seiten behandelt. Daß sechs Jahre später nahezu das vierfache Buchvolumen benötigt wurde, um in der Hauptsache nur die in so kurzem Zeitintervall auf diesem Sektor erzielten Fortschritte, weniger der Methodik als der Erkenntnisse, zusammenzufassen, zeigt überaus deutlich den Bedeutungszuwachs, den die chromatographischen Methoden innerhalb eines halben Jahrzehnts erringen konnten.

Ziel des Autors war es, hier die wissenschaftlichen Grundlagen der Chromatographie herauszuarbeiten, statt eine Monographie oder ein Kompendium der Methoden zu liefern. Zu diesem Zwecke wurde in sehr gelungener Weise ein „goldener Mittelweg" zwischen dem „Wie?" und dem „Warum?" gewählt. Dem Leser werden somit kaum fertige Rezepturen und Vorschriften in die Hand gegeben, sondern er wird vielmehr mit dem Rüstzeug versehen, das ihn zur selbständigen Lösung der für ihn auftretenden Probleme befähigen kann – vorausgesetzt natürlich, daß er es auch zu nutzen weiß. Ohne den Blick für die Praxis zu verlieren, gelang es *Cassidy* (wie sehr gerade er zur Behandlung des Themas prädestiniert war, zeigt sich schon daraus, daß man von ihm und seiner Schule über 30 Arbeiten zitiert findet) mit diesem Werk, die Entwicklung der Chromatographie von einer „Methode" zu einem selbständigen Wissenszweig zu demonstrieren. Hierfür vor allem gebührt ihm Anerkennung.

Eine aus den Kapitelüberschriften zusammengestellte stichwortartige Inhaltsübersicht möge hier als Wegweiser zu der Vielfalt des Materials genügen, das der Leser in dem auch ausstattungsmäßig ansprechenden Buche finden kann: Definitionen usw. (6 Seiten) – Natur der Chromatographie (13 Seiten) – Molekulare Wechselwirkungen als Grundlage chromatographischer Trennung (10 Seiten) – Allgemeine Theorie (48 Seiten) – Gas/Flüssigkeit-Verteilungschromatographie (30 Seiten) – Säulen-Verteilungschromatographie (28 Seiten) – Papierchromatographie und verwandte Methoden (78 Seiten) – Adsorptionschromatographie (75 Seiten) – Ionenaustausch (33 Seiten) – Elektronenaustausch (8 Seiten) – Schaum- und Emulsionsfraktionierung (18 Seiten) – Nachweis der Zonen (12 Seiten) – Beziehung von R- oder R_F-Wert zur Struktur (16 Seiten) – Auswahl beweglicher und stationärer Phasen; Lösungsmittel; Entwickler und Adsorbentien (14 Seiten) – Durchführung der Chromatographie (10 Seiten).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

ASTM Standards 1959. Supplement Part 4: Cement, Concrete, Mortars, Road Materials, Waterproofing, Soils. XII, 183 Seiten mit einigen Abb. und Tab. Ohne Preisangabe.

Supplement Part 5: Masonry Products, Ceramics, Thermal Isolation, Acoustical Materials, Sandwich and Building Constructions, Fire Tests. X, 202 Seiten mit einigen Abb. und Tab. Ohne Preisangabe.

Supplement Part 6: Wood, Paper, Shipping Containers, Adhesives, Cellulose, Leather, Casein. X, 127 Seiten mit einigen Abb. und Tab. Ohne Preisangabe.

Supplement Part 8: Paint, Naval Stores, Aromatic Hydrocarbons, Gaseous Fuels, Engine Antifreezes. X, 235 Seiten mit einigen Abb. und Tab. Ohne Preisangabe.

Supplement Part 9: Plastics, Electrical Isolation, Rubber, Carbon Black. XVI, 525 Seiten mit einigen Abb. und Tab. Ohne Preisangabe.

Supplement Part 10: Textiles, Soap, Water, Atmospheric Analysis, Wax Polishes. XII, 375 Seiten mit einigen Abb. und Tab. Ohne Preisangabe. (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials).

Berl, W. G.-Silver Spring, Md.: **Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. 1.** 2. Auflage. XIV, 686 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 19.—.

Hejrovsky, J.-Prag: **Polarographisches Praktikum,** 2.Auflage (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 4) VIII, 116 Seiten mit 105 Abb. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer Verlag). Preis: geb. DM 19,80.

Hollemann, A. F.: **Lehrbuch der organischen Chemie,** 35.–36. Auflage von *F. Richter*-Frankfurt a. M. XII, 646 Seiten mit 113 Abb. und einigen Tab. (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 28,—.

Hollemann, A. F.: **Einfache Versuche auf dem Gebiet der organischen Chemie.** 8. Auflage von *L. Schuler*-Heidelberg. XX, 172 Seiten (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: kart. DM 9,80.

Jones, J. B. und *G. A. Hawkins*: **Engineering Thermodynamics.** An Introductory Textbook. XVIII, 724 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 8.50.

Kuhn, A.-Köln (Herausgeber): **Kolloidchemisches Taschenbuch.** 5. Auflage. XI, 555 Seiten mit 162 Abb. und 69 Tab. (Leipzig 1960, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig). Preis: geb. DM 28,—.

Neunhoeffer, O.-Berlin: **Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen.** Unter Mitarbeit von *H. Waggon* und *G. Lehmann*-Berlin. XII, 116 Seiten mit 4 Abb. (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 18,—.

Noller, C. R.-Stanford University: **Lehrbuch der organischen Chemie.** Übersetzt von *H. Mayer-Kaupp* und *P. Stephan*-Heidelberg. VIII, 1018 Seiten mit 106 Abb. und zahlr. Tab. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Orth, H.-Basel: **Aufbau der Kunststoffe.** 5farbige Übersichtstafel, 3. Auflage (München 1959, Carl Hanser-Verlag). Preis: DM 12,—.

Popják, G.-London: (Herausgeber) **Biochemistry of Lipids.** XI, 228 Seiten mit einigen Abb. und Tab. (Oxford 1960, Pergamon Press, Ltd.). Preis: geb. 40 s.

Pangonis, W. J. und *W. Heller*-Wayne State University: **Angular Scattering Functions for Spherical Particles.** 226 Seiten (Detroit 1960, Wayne State University Press, Inc.). Preis: brosch. $ 6.50.

Stauff, J. Frankfurt a. M.: **Kolloidchemie.** VIII, 744 Seiten mit 294 Abb. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 69,—.

Weissberger, A.-Rochester, N. Y.: **Physical Methods of Organic Chemistry, Part II,** 3. Auflage (Technique of Organic Chemistry, Vol. 1) XII, S. 895–1797 und Indexseiten I–1 bis I–21 sowie zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 24.50.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Cowan, D. A. und *J. H. Brown* (Texas Electric Serv. Co., Fort Worth, Tex., USA). **Einfluß der Turbulenz auf den Grenzstrom in Elektrodialysezellen.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1445–1448, 1959.)

Die Leistung eines Elektrodialyse-Demineralisators ist begrenzt durch die Bedingungen, die den höchstzulässigen Stromdurchgang festlegen. Die Grenze ist gekennzeichnet durch ein rasches Ansteigen der Gegenspannung und einer Änderung des p_H in den strömenden Flüssigkeiten. An den Membranen der Zellen liegen stets nicht aufgerührte Grenzschichten, in welchen die Ionen den einfachen Diffusionsgesetzen folgen. Die Dicke dieser Schichten und ihr Grenzstrom wird durch eine Gleichung beschrieben, die auch die Abmessungen festlegt. Die Gleichung steht im Einklang mit der Theorie der Polarisation, der p_H-Veränderungen und der Oberflächenladungen an Membranen. Die Gleichung ist anwendbar für Meßversuche, bei biophysikalischen Forschungen und auch für die technische Auslegung großer Demineralisatoren. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Gamski, K. (Univ., Liège, Belgien). **Wiedergabe rheologischer Eigenschaften durch mechanische Modelle.** (Rev. Univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts Appl. Ind. [9] **14** (101) 122–132, 1958.)

Die mathematischen Ausdrücke für die Grundgröße der theoretischen Rheologie, nämlich Anfangs- und Enddeformation, Ausfluß und Spannung, werden abgeleitet. Die Zerlegung der Tensoren für Deformation und Spannung führt zur Aufstellung der rheologischen Zustandsgleichungen für ideale Festkörper und Flüssigkeiten, die den Ausgangspunkt für eine Klassifikation der Körper überhaupt und von Baustoffen (Metalle, Natur- und Kunststeine, Erden, Glas, Kunststoffe, Anstriche) im besonderen bilden. Es wird dabei gezeigt, daß durch die Einführung mechanischer Modelle für Baustoffe, die aus den mechanischen Modellen für ideale Körper abgeleitet werden, Verständnis und Untersuchung dieser Stoffe erleichtert werden. Ebenso werden die Möglichkeiten geprüft, die die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschall bei der Untersuchung des Überganges eines Stoffes vom flüssigen in den festen Zustand bietet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Haase, G. u. *H. Müller* (Inst. f. angew. Physik d. Joh.-Wolfg.-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.). **Untersuchungen zum Diffusionslichthof photographischer Schichten.** (Optik **17**, 1–24, 1960.)

Aus der Diffusionsnäherung der die Ausbreitung des Lichtes in streuenden und absorbierenden Medien beschreibenden allgemeinen Transporttheorie wurde eine einfache Theorie des Diffusionslichthofes entwickelt. Diese vermag trotz starker Vereinfachung des physikalischen Geschehens in der photographischen Schicht eine Anzahl experimenteller Erfahrungen physikalisch befriedigend zu deuten und zu verknüpfen. Die Ansätze werden besonders hinsichtlich einiger experimenteller Ergebnisse der *Frieser*schen Arbeiten über den Diffusionslichthof diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Tager, A. A., V. A. Kargin (All-Unions-Inst. für synthet. Kautschuk; Staatsuniv. des Uralgebiets „A. M. Gorki", Swerdlowsk, UdSSR). **Thermodynamische Untersuchung des Systems Polymer — hydriertes Monomer. 2. Mitt.: Lösungswärme der Copolymeren in Gemischen der hydrierten Monomeren.** (Žurnal fiz. chim. **32**, 1362–1366, 1958.)

Die Autoren untersuchten die integrale Lösungswärme von Butadien/Styrol-Copolymeren (CKC 10 und CKC 30 bis CKC 90) sowie von partiell verseiften Polyvinylacetaten in Gemischen ihrer hydrierten Monomeren und erhielten dabei folgende Ergebnisse:

CKC 10 und CKC 30 lösen sich in Äthylbenzol/Isooktan-Gemischen (Mischungsverhältnis entsprechend der Zusammensetzung des Copolymeren, d. h. für CKC 10 wird eine Mischung von 10% Äthylbenzol und 90% Isooktan als Lösungsmittel verwendet) unter Wärmeverbrauch; mit Steigerung des Phenylgruppenanteils bekommt die Lösungswärme einen mehr positiven Wert. Weiter konnte gezeigt werden, daß beim Auflösen von nicht oder nur schwach verseiftem Polyvinylacetat in den entsprechenden Mischungen der hydrierten Monomeren Äthylacetat und Äthanol keine Wärmetönung auftritt; mit Zunahme der Anzahl der Hydroxylgruppen nimmt die Lösungswärme einen negativen Wert an.

Aus den Untersuchungsergebnissen wird geschlossen, daß beim Übergang vom Polybutadien zum Polystyrol in der Reihe von CKC 10 bis CKC 90 eine allmähliche Auflockerung der Packung eintritt, während beim Übergang vom Polyvinylacetat zum Polyvinylalkohol die Packung der Polymerenketten dichter wird.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Fischer, H. (Inst. f. Phys. Chem. u. Elektrochem. d. T. H. Karlsruhe). **Elektrochemische Untersuchungen zum Mechanismus der Inhibition mit organischen Stoffen** (Werkstoffe u. Korrosion **9**, 765–768, 1958.)

Aus Veränderungen der stationären Strom/Spannung-Kurven der kathodischen Wasserstoffabscheidung aus HCl-Lösungen an Eisenkathoden lassen sich in Gegenwart organischer Inhibitoren wesentliche Aussagen über den Mechanismus der kathodischen und der anodischen Inhibitoren machen. Man erhält 3 charakteristische Abschnitte der Stromspannungskurven. Der organische Inhibitor kann diese Teilabschnitte sowie das Ruhepotential typisch verschieben. An Hand von Beispielen wird die Wirkung von Inhibitoren verschiedener Konstruktionen erörtert.

F. Peters (Hagen/W.)

Göring, W. (T. H. Karlsruhe). **Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Bildungs- und Alterungsgeschwindigkeit der Oberfläche.** (Z. Elektrochem. **63**, 1069–1077, 1959.)

Mit der Methode der Flüssigkeitsglocken wurde die dynamische Oberflächenspannung von destilliertem Wasser gemessen. Aus dem Ordnungszustand der Oberflächenbereiche der stationär abfließenden Wasserhaut kann die gefundene Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der

Bogenlänge der Meridiankurve gedeutet werden. Ein quantitativer Ansatz für die Oberflächenenergie erlaubt auch eine befriedigende Erklärung. Man findet, daß die Relaxationszeit des Alterungsvorganges der Oberfläche (Abklingen der dynamischen Oberflächenspannung auf den statistischen Gleichgewichtswert) mit etwa 10 sec angegeben werden kann. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Göring, W. (T. H. Karlsruhe). **Zur Deutung der Relaxation der Oberflächenspannung.** (Z. Elektrochem. **63**, 1077–1081, 1959.)

Mit Hilfe des *Maxwell*schen Relaxationsansatzes erfaßt man mathematisch die Relaxation der dynamischen Oberflächenspannung in der gleichen Weise wie die Spannungsrelaxation im elastischen Körper. Diese Relaxation erklärt man hauptsächlich als einen translatorischen Platzwechselvorgang in der Flüssigkeits-Oberfläche.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Schurz, J. (Inst. für phys. Chemie der Univ. Graz, Österreich). **Die Interpretation der Fließkurven durch die molekularen Eigenschaften.** (J. Colloid Sci. **14**, 492–500, 1959.)

Die Fließkurve erhält man, wenn $\log D$ gegen $\log \tau$ graphisch dargestellt wird, wobei mit $\bar{D}$ der Durchschnittsschergradient und τ der maximale Scherdruck bezeichnet ist. Die Fließkurve hat die S-Form mit maximaler Neigung an der Unstetigkeitsstelle. Man konnte zeigen, daß zwischen der Unstetigkeitsstelle und dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes eine empirische Beziehung besteht, nämlich $\bar{D} = aM^{-b}$ ($\bar{D}$ = Durchschnittsschergradient an der Unstetigkeitsstelle, M = Molekulargewicht, a und b = Konstanten). Weiterhin hängt die Form der Fließkurve von der Polydispersität des gelösten Stoffes ab. Die Experimente wurden mit verschiedenen natürlichen und synthetischen Polymeren, wie Cellulose und Derivate, Zellstoff, Polystyrol usw., ausgeführt. Die Beziehung der Fließkurvenform zu den molekularen Eigenschaften der gelösten Stoffe wird diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Freeman, P. I. u. *J. S. Rowlinson* (Dept. of Chem., Univ., Manchester, Großbritannien). **Untere kritische Punkte in den Lösungen von Polymeren.** (Polymer **1**, 20–26, 1960.)

Eine neue Klasse von sogenannten unteren kritischen Punkten (UKP) wurde für die Lösungen von Polymeren aufgefunden. Es wird gezeigt, daß fast jede Lösung eines Kohlenwasserstoff-Polymeren in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel einen UKP oberhalb des normalen Siedepunktes des Lösungsmittels besitzt. Dieser UKP entspricht ziemlich dem kritischen Punkt für Gas/Flüssigkeit des reinen Lösungsmittels bei einem niedermolekularen Polymer, kann jedoch bis zu 170° unterhalb dieses Punktes liegen, wenn das Molekulargewicht von der Größenordnung 10^6 ist. Es wird gezeigt, daß das bis jetzt für anomal betrachtete Verhalten der Mischungen aus *n*-Pentan mit Kohlenwasserstoff-Polymeren bei Raumtemperatur hinsichtlich Mischungswärme und Volumen auf die Existenz eines solchen UKP zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist das System aus Polyisobuten und Benzol, für welches der obere kritische Punkt (OKP) bei 23° (d. h. Mischbarkeit wird beim Erhitzen auf diese Temperatur erreicht), der UKP jedoch bei etwa 160° (d. h. Mischbarkeit wird beim Abkühlen auf diese Temperatur erreicht) liegt. Dieses System ist nur in einem Temperaturintervall von 135° vollständig mischbar.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Greinacher, H. (Physikal. Inst. d. Univ. Bern, Schweiz). **Über das Fließen in kapillaren Räumen.** (Z. physik. Chem., N. F. **19**, 101–117, 1959.)

Das Verhalten von zweidimensionalen porösen Gebilden, wie Lösch-, Filter- und Chromatographiepapier sowie von Tonplättchen beim Durchsaugen von Flüssigkeiten wurde untersucht und mit dem in Kapillaren verglichen. Zu diesem Zweck wurden die Bewegungsgleichungen für die Flüssigkeitsfront für die Fälle einer in eine Flüssigkeit in horizontaler (reine Kapillarwirkung) oder vertikaler Lage (zusätzliche Scherwirkung) eingetauchten Kapillare aufgestellt, ebenso die Formel für das Kapillarmodell eines porösen Körpers bei radialer Anordnung. Besonders untersucht wurden poröse Streifen mit einseitiger und Kreisscheiben mit zentraler Benetzung. Es ließ sich zeigen, daß bei radialer Strömung Abweichungen vom normalen Verhalten eintreten, das bei größeren Wegstrecken durch Fortschreiten der Fließfront proportional $\sqrt{t}$ wie bei Kapillaren gekennzeichnet ist. Eine dynamische Methode der Steighöhenbestimmung in Kapillaren wurde ausgearbeitet und ihre Anwendbarkeit auf poröse Stoffe geprüft. Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Strömung unter alleiniger Wirkung der Schwerkraft, besonders der Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Fließlänge. Eine einfache Methode zur Herstellung deutlicher Stromlinienbilder in Lösch- oder Chromatographiepapier wird angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hermans, J., J. W. Donovan u. *H. S. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Thermodynamische Daten aus Differenz-Spektren.** (J. Biol. Chem. **235**, 91–93, 1960.)

Die durch Deionisation der Amino- und Carboxylgruppen des Tryptophans hervorgerufenen spektralen Veränderungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen nach der Methode der UV-Differenzspektrophotometrie untersucht. Obwohl die ΔH-Werte der Ionisation sich nicht aus der Temperaturabhängigkeit von ΔD (= der Wert der optischen Dichte einer vermessenen Lösung im Hinblick auf die andere bei niedrigerem p_H-Wert, in diesem Falle bei der Wellenlänge, die dem Maximum im Differenzspektrum bei einer besonderen Temperatur entspricht) ermitteln lassen, lassen sich die Enthalpie-Änderungen noch durch Bestimmung der pK-Werte aus der funktionellen Darstellung von ΔD gegen den p_H-Wert für die einzelnen Temperaturen berechnen. Auf diesem Wege gelang es, die scheinbaren pK- und ΔH-Werte für die ionisierbaren Gruppen des Tryptophans zu erhalten. Weiter wurden die pK- und ΔH-Werte durch direkte Titration bestimmt, wobei sich gute Übereinstimmung mit den spektrophotometrisch bestimmten Größen ergab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kuzmak, J. M. u. *P. J. Sereda* (Div. of Building Res., Natl. Res. Council, Canada). **Mechanismus der Bewegung von Wasser durch poröse Stoffe bei Vorliegen eines Temperaturgradienten. 2. Nachweis des Fließens in der flüssigen Phase durch Salz-Tracer und Strömungspotential.** (Soil Sci. **84**, 419–422, 1957.)

(1. Teil vgl. Referat Kolloid-Z. **164**, 39, 1959.) – Das Fließen in der flüssigen Phase unter dem Ein-

fluß eines Temperaturgefälles durch ein Sandbett hindurch wurde unter Verwendung von Spursalzen ($CaCl_2$) und durch Strömungspotentialmessungen untersucht. Die experimentellen Beobachtungen lassen vermuten, daß die Bewegung von Wasser von der heißen zur kalten Seite eines teilweise ungesättigten porösen Materials nicht in der flüssigen, sondern in der Dampfphase erfolgt. Wird diese Bewegung jedoch durch ein Druckgefälle veranlaßt, so verläuft sie ausschließlich in der flüssigen Phase. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lawson, A. W. (Dept. of Physics and Inst. for the Study of Metals, Univ., Chicago, Ill., USA). **Diffusion von Verunreinigungen in amorphen Polymeren.** (J. Chem. Phys. **32**, 131–132, 1960.)

Die Daten von *Ryskin* über die Diffusion von Verunreinigungen in amorphen Polymeren vertragen sich mit den Voraussagen der elastischen Kontinuum-Theorie, nach der das Verhältnis zwischen Aktivierungsentropie, ΔS^*, zur Aktivierungsenthalpie, ΔH^*, unabhängig von der Art der diffundierenden Verunreinigung sei. Das Verhältnis $\Delta S^*/\Delta H^*$ hängt mehr vom Wirts-Polymer ab und ist annähernd gleich 4α, worin α den kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Polymers bedeutet. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich roh durch die Kontinuumstheorie auf der Grundlage der Quellung erklären.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Passoth, G. (Bonn a. Rh., Nußallee 6). **Über den Jones-Ray-Effekt und die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen.** (Z. physik. Chem. **211**, 129–147, 1959.)

Die Ergebnisse einer Untersuchung über den Einfluß von organischen Verunreinigungen (z. B. Stearinsäure) auf die Oberflächenspannung und das Volta-Potential von Elektrolytlösungen (z. B. $CuCl_2$-Lösungen) lassen die Zeitabhängigkeit der Oberflächeneffekte als Folge der Wirkung von oberflächlichen Verunreinigungen der festen Salze durch wasserunlösliche organische Verbindungen erklären, die bei der Auflösung infolge ihrer kleineren Dichte in die Oberflächenschicht der Lösungen wandern, wo sie nach anfänglicher „Insel"-Bildung erst allmählich zu einem kondensierten Film zusammenwachsen. Der *Jones-Ray*-Effekt (vgl. J. Chem. Soc. **59**, 187, 1937; **63**, 288, 1941), der darin besteht, daß die Oberflächenspannung von Elektrolytlösungen bei Konzentrationen bis zu $\sim 10^{-3}$ Mol/l kleiner als die von Wasser ist, läßt sich jedoch nicht auf solche wasserunlöslichen Verunreinigungen zurückführen. Bei Messungen der relativen Änderung der Oberflächenspannung von NaCl- und KBr-Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-2} Mol/l, bei denen eine modifizierte Blasendruck-Methode zur Anwendung kam, wurde bei kleineren Blasenfrequenzen der *Jones-Ray*-Effekt nachgewiesen, während bei hohen Blasenfrequenzen die Theorie von *Onsager* u. *Samaras* bestätigt wurde. Diese Abhängigkeit von der Blasenfrequenz wird auf methodische Ursachen zurückgeführt, nämlich daß der effektive Kapillarenradius durch eine an der Kapillarenninnenwand entstehende, in ihrer Dicke von der Blasenfrequenz abhängige Flüssigkeitshaut mitbestimmt wird. Diese Dicke ist bei sehr kleinen Frequenzen von der Konzentration abhängig und läßt sich größenordnungsmäßig durch die *Langmuir*sche Theorie richtig wiedergeben. Bei hohen Blasenfrequenzen verschwindet der *Jones-Ray*-Effekt, da bei diesen die Dicke der Wasserhaut nur noch durch die Zähigkeit der Lösung und die Ausfiußgeschwindigkeit in den Kapillaren gegeben und damit praktisch konzentrationsabhängig ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taylor, W. J. (McPherson Chem. Lab., Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Dimensionen langkettiger Molekeln mit eingeschränkter innerer Rotation und variablen Werten für Bindungslänge und -winkel.** (J. Chem. Phys. **32**, 146–148, 1959.)

Exakte Ausdrücke wurden abgeleitet für das Quadrat der mittleren Länge und den Radius eines unverzweigten Kettenmoleküls aus n einander äquivalenten Bindungen, bei dem die innere Drehung um jede einzelne Bindung eingeschränkt ist und Bindungslänge und -winkel variieren. Dabei wird lediglich vorausgesetzt, daß die Verteilung jeder einzelnen der inneren Koordinaten unabhängig von den anderen ist. Dieses Modell ist nicht ganz realistisch, doch ist es für die Streckungs- und Biegungsbewegungen der Bindungen berechtigt, da diese nur geringen Einfluß auf die Kettendimensionen haben, deren Anteil bei gewöhnlicher Temperatur Bruchteile eines Prozents beträgt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tinoco, I. u. *R. W. Woody* (Chem. Dept., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Optische Drehung von orientierten Helices. 2. Berechnung der Dispersion der optischen Drehung der α-Helix.** (J. Chem. Phys. **32**, 461–467, 1960.)

Die Theorie der Polarisierbarkeit für die mittlere optische Drehung eines Moleküls wurde verallgemeinert und zur Berechnung der optischen Drehung längs der spezifischen Richtungen im Molekül herangezogen. Die Dispersion der optischen Drehung von Polyglycin und Polyalanin für Licht, das parallel, und solches, das senkrecht zur Helixachse einfällt, wurden berechnet. Die sich dabei ergebende Dispersion entspricht weitgehend den experimentellen Ergebnissen, wenn man Linkswindung der Helix annimmt, für Polybenzyl-L-Glutamat und Peptide mit ähnlichem Drehungsverhalten. Die Dispersion der mittleren Drehung ist im Falle der Helix nicht im allgemeinen qualitativ verschieden von der des statistischen Knäuels.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

White, H. S. u. *H. V. Belcher* (Natl. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Einfluß der Kapillarenform auf Fließverhalten und Abbau der Lösungen von Polymeren.** (J. Res. Nat. Bur. Stands. **60**, 215–219, 1958.)

In einem McKEE-Konsistometer werden die Fließdaten für 10%ige Lösungen von Polyisobuten (Vistanex B-100) in n-Hexadecan und Benzol sowie zum Vergleich diejenigen des im untersuchten Intervall der Schergeschwindigkeiten *Newton*schen Verhalten zeigenden NBS-Viskositäts-Standards Nr. N-24 und (als Beispiel einer unter den Versuchsbedingungen stabilen nicht-*Newton*ischen Lösung) diejenigen einer 10%igen Lösung von Polystyrol (mittleres Molekulargewicht ca. $2{,}0 \cdot 10^6$) in Toluol bei 30° bis 40° aufgenommen. Dabei fanden Kapillaren verschiedener Formen Verwendung, nämlich eine streng zylinderförmige, eine, deren Eintrittsöffnung durch Abschrägung um 45° erweitert war, und eine zu einer Öffnung hin sich verjüngende Kapillare. Die Viskositätszahlen der jeweils verdünnten Lösungen ($^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ und $^1/_{16}$%) wurden in einem *Ubbelohde*-Viskosimeter bestimmt.

Man fand, daß im Polyisobuten/*n*-Hexadecan-System durch die Scherung verursachter Abbau bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten eintrat und erst bei wesentlich mehr Durchläufen, wenn die Lösung vom engeren statt vom weiteren Ende der verjüngten Kapillare aus startete, als bei umgekehrter Richtung der Kapillare. War (bei Schergeschwindigkeiten $\geqq$ 24000 sec^{-1}) von beiden Enden der verjüngten Kapillare aus Spaltung der Makromolekeln zu erreichen, so war vom weiteren Ende aus größerer Druck anzuwenden, obwohl dann der zur Überwindung des Reibungswiderstandes der abgebauten Lösung benötigte Enddruck bei gleicher Schergeschwindigkeit geringer war als nach Abbau vom engeren Ende aus. An Hand dieser Ergebnisse werden die Fehlermöglichkeiten für Einzeldurchlauf-Apparaturen infolge unexakter Ausführung der Kapillarenbohrung diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilkinson, W. L. (Dept. of Chem. Engng., Univ. Coll., Swansea, Großbritannien). **Nicht-Newtonsches Fließen. 1. Teil.** (Ind. Chemist **33**, 595–600, 1957.)

Übersicht über die das Verhalten der anomale Viskosität zeigenden Flüssigkeiten beschreibenden theoretischen Grundlagen. Entsprechend der Klassifikation dieser Flüssigkeiten (zeitabhängige und zeitunabhängige nicht-*Newton*sche, sowie viskoelastische Flüssigkeiten) werden die Wege zu ihrer experimentellen Charakterisierung angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakagaki, M. u. *W. Heller* (Chem. Dept. Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Anisotrope Lichtstreuung bei strömenden, flexiblen Makromolekülen.** (J. Polymer Sci. **38**, 117–131, 1959.)

Der Dityndallismus (anisotrope Lichtzerstreuung bei Orientierung oder Deformierung von Molekülen), der bei der Deformierung flexibler Makromoleküle in laminarer Strömung erwartet werden muß, wird für alle praktisch in Frage kommenden Beobachtungswinkel berechnet. Das verwendete Modell beruht auf der Annahme, daß die deformierten Moleküle durch ein statistisches Sphäroid angenähert werden können. Der hydrodynamische Teil der Theorie geht auf eine schon veröffentlichte Arbeit zurück, während der optische Teil auf der *Rayleigh*schen Behandlung von Sphäroiden beruht, unter Berücksichtigung einer von *Stevenson* kürzlich erhaltenen, unveröffentlichten Erweiterung. Numerische Auswertungen der erhaltenen Gleichungen lassen erwarten, daß der Dityndallismus quantitative Auskunft über die Gestalt flexibler Makromoleküle geben kann, deren Quellungsgrad, bzw. über den Quellungsgrad von Makromolekülen, deren statistische Gestalt bekannt ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Sippel, A. (Freiburg i. Br.). **Natürliche und künstliche Alterung von hochpolymeren Stoffen in Faserform.** (Kunststoffe **49**, Nr. 11, 626–631, 1959).

Die Alterung von makromolekularen faserförmigen Stoffen unter dem Einfluß von Strahlung und von Wärme besteht ebenso wie der Bruch von Fasern beim Reißversuch vorwiegend in der Auflösung von Hauptvalenzen zwischen den Grundmolekülen, wobei sich der reziproke Polymerisationsgrad linear mit dem Logarithmus der Reißfestigkeit ändert. Katalysatoren vermögen wohl die Geschwindigkeiten, nicht aber die Konstanten der linearen Beziehung zu ändern. Nur gewisse UV-Absorber ändern diejenige Konstante, welche für die Zahl der empfindlichen Bindungen maßgebend ist, und zwar wird die Zahl dieser Bindungen verringert. Auch aus der Literatur werden eine Reihe von Argumenten für die Auflösung von Hauptvalenzbindungen beigebracht, ebenso spricht eine vom Verfasser gefundene Beziehung zwischen Reißfestigkeit und Einspannlänge hierfür ([Faserforschung und Textiltechnik **9** (1958) 163; **9** (1958) 213–217 und **10** (1959) 369–371].

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Anorganische Chemie

Bamann, E., A. Gerl, B. Oechsner, J. Riehl und *H. Trapmann* (Inst. f. Pharm. u. Lebensmittelchem. d. Univ. München). **Metall-Ionen mit katalytischer Wirksamkeit im sauren p_H-Bereich.** (Naturwiss. **47**, 106, 1960.)

Zu den im sauren Bereich katalysierenden Metallionen gehören die des Th und Zr, wie an der Spaltung der Glycerin-β-Phosphorsäure durch Th-Ionen und an anderen Beispielen gezeigt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Matijević, E. und *M. Kerker* (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y., USA). **Heteropoly-Verbindungen. 4. Mitt.: Über die Basizität einiger Heteropolywolfram und Heteropolymolybdänsäuren und die Ladung von deren Anionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5560–5566, 1959.)

Eine spektrophotometrische Methode, die hauptsächlich in der Bestimmung der Extinktion der Methylorangelösungen bei Anwesenheit von verschiedenen Mengen zugesetzter Säure bestand, wurde zur Ermittlung der Basizität der Heteropolysäuren entwickelt. Die Methode gibt eindeutige Resultate nur dann, wenn der Aggregationszustand der Ionen bekannt ist. Die letztere Information wurde aus den Koagulationswerten derselben Heteropolyionen für Silberhalogenidsole erhalten. Die untersuchten Säuren und deren entsprechende Formeln, die auf Grund der experimentellen Daten aufgestellt wurden, sind wie folgt: 12-Wolframsiliciumsäure, $H_4SiW_{12}O_{40}$; 12-Wolframphosphorsäure, $H_7PW_{12}O_{42}$; 9-Wolframphosphorsäure, $H_6P_2W_{18}O_{62}$; 6-Molybdänkobalt(III)-säure, $H_3CoMo_6O_{21}$; 6-Molybdänchrom(III)säure, $H_3CrMo_6O_{21}$ und 12-Molybdäncer(IV)säure, $H_8CeMo_{12}O_{42}$. Die Löslichkeit des Silbersalzes der 12-Molybdäncer(IV)säure wurde bestimmt und das Löslichkeitsprodukt wird angegeben.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Goehring, J. B., M. Kerker, E. Matijević und *S. Y. Tyree*, Jr. (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y. und Univ. of North Carolina, Chapel Hill, N. C., USA). **Die Beziehung zwischen den Trübungs- und Aktivitätsdaten für wässerige Lösungen der Phosphorwolframsäuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5280 bis 5282, 1959.)

Die Berechnungen der Molekulargewichte der Phosphorwolframsäuren in wässerigen Lösungen aus den Lichtstreuungsdaten ergaben immer Werte, die viel niedriger als die Formelgewichte waren. Die Differenz wurde durch die Aktivitätseffekte der hochgeladenen Heteropolyionen erklärt. Um dies zu beweisen, wurden die Aktivitäten der wässerigen Lösungen der 9- und 12-Wolframphosphorsäure aus den isopiestischen Dampfdruckmessungen bestimmt und dann die entsprechenden Trübungen berechnet. Die so berechneten Trübungen stimm-

ten mit den aus den Lichtstreuungsmessungen experimentell erhaltenen genau überein.
E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

de Lopez-Gonzales, J. und *H. Jenny* (Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Diffusion von Strontium in Ionenaustausch-Membranen.** (J. Colloid Sci. **14**, 533–542, 1959.)

Die Diffusion von Sr in Kationenaustausch-Membranen Amberplex-C-1 (Rohm & Haas Co.), die verschiedene Verhältnisse von Sr^{2+} und H^+ enthielten, wurde systematisch untersucht. Strontiumlösungen wurden mit radioaktivem Strontium (^{85}Sr, γ-Strahlung) vermischt und die Konzentrationsänderungen während der Diffusion durch radioaktive Zählung bestimmt. Die Vorbereitung der Membranen, sowie die Ausführung der Experimente werden ausführlich beschrieben. Es konnte festgestellt werden, daß der Transport von radioaktivem Strontium sehr schnell erfolgt, wenn die Membranen in direkter Berührung miteinander stehen, während er außerordentlich langsam ist, wenn die Membranen durch eine Elektrolytlösung getrennt sind. Der Diffusionskoeffizient des Strontiums innerhalb der Membranen wurde ebenfalls bestimmt und ein Wert von $1{,}3 \times 10^{-8}$ cm²/sec für die Selbstdiffusion in den mit Sr gesättigten Membranen festgestellt. Die Messungen wurden in Membranenschichten, die 10 Membranen enthielten und unter einem Gewicht von 5 kg zusammengepreßt waren, ausgeführt, wobei nach einer gewissen Zeit die Membranen separiert und auf den Gehalt an Strontium analysiert wurden. Die aus dem Diffusionskoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie beträgt 6600 cal/Mol.
E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Kern, W., D. Jerchel, F. Eberhard u. *F. W. Schmidt* (Org.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Über die Zersetzung von Hydroperoxyden durch Katalase und durch Lebereiweißfraktionen.** (Makromol. Chem. **33**, 93–112, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung einer bestimmten Rinderleber-Eiweißfraktion geschildert, die als charakteristische Eigenschaft die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylhydroperoxyd aufweist. Für die 3 letztgenannten Peroxyde wurde Äthanol als der für das Zustandekommen der Zersetzungsreaktion notwendige Acceptor gefunden. Man verglich sodann diese Eiweißfraktion mit einer kristallisierten Katalase und fand, daß sie bezüglich ihrer Eigenschaften identisch waren. Schließlich wurde nachgewiesen, daß Acetaldehyd als Reaktionsprodukt in der enzymatisch katalysierten Reaktion zwischen tert.-Butylhydroperoxyd und Äthanol entsteht.
H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Dose, K. u. *K. Ettre* (Max-Planck-Inst. f. Biophysik, Frankfurt a. M.). **Die radiationschemische Synthese von Aminosäuren und verwandten Verbindungen.** (Z. Naturforschg. **13 b**, 784 bis 788, 1958.)

Durch Röntgenbestrahlung (Be + Al-Filterung, 45 kV, 25 mA, Dosisleistung $\sim 10^6$ *r*/min) von übersichtlichen Zwei- und Dreikomponentensystemen bei 20° bis 25° wurde die radiationschemische Bildungsweise von Aminosäuren und verwandten Verbindungen durch Vereinigung zweier einfacher Molekelarten untersucht. Im einzelnen wurden folgende Bildungsreaktionen verfolgt: 1. Methylamin aus CH_4 und NH_3 (Nebenprodukte: Äthylamin und weitere höhere Homologe); 2. Glycin aus Ammoniumacetat in wäßrigem Medium (hauptsächliches Nebenprodukt: β-Alanin, daneben Bildung von γ-Aminobuttersäure möglich); 3. Aminosäuren (vor allem α- und β-Alanin im Verhältnis 1:10) durch Bestrahlung einer 70%igen wäßrigen Lösung von NH_4-Propionat; 4. Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen von Aminen (Glycin aus Methylammoniumbicarbonat, α- und β-Alanin aus Äthylammoniumbicarbonat, Lysin aus Cadaverinbicarbonat); 5. Asparaginsäure aus CO_2-gesättigter wäßriger Lösung von Alanin; 6. Brenztraubensäure aus Acetaldehyd und Natriumbicarbonat in wäßrigem Medium. – Es wird darauf hingewiesen, daß für die radiationschemische Bildung von Peptidbindungen vor allem wegen der gleichzeitig ablaufenden Abbaureaktion nur äußerst geringe Wahrscheinlichkeit besteht. Das radiationschemische Gleichgewicht wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jenkins, A. D. (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Die Methode der Fließfähigkeit in Anwendung auf die Vinyl-Polymerisation.** (Polymer **1**, 79–88, 1960.)

Das Prinzip der Methode der Fließfähigkeit wurde auf ein typisches Vinyl-Polymerisations-System angewandt. Die Ausdrücke zur Berechnung der Umwandlung und des mittleren Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von den einzelnen Variablen, wie z. B. Verweilzeit, Temperatur und Konzentrationen der reagierenden Substanzen, wurden abgeleitet. Dabei wird gezeigt, daß spezielle Fälle eintreten können, wo der mittlere Polymerisationsgrad ziemlich unabhängig von der Verweilzeit ist. Die vorstationäre Periode wird kurz diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Patat, F. u. *K. Kirchner* (Inst. f. chem. Technol. der T. H. München). **Zur thermischen Polymerisation von Styrol.** (Z. Elektrochem. **63**, 292–295, 1959.)

Zur Aufklärung der Ursache für die mehrfach beobachteten unterschiedlichen Reaktionsordnungen der Bruttoreaktion zwischen der thermischen Polymerisation von reinem Styrol in Substanz (z. B. 1. Ordnung zwischen 100° und 140°) und in Lösung (2. Ordnung) wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: 1. Messung der Monomeraktivitäten während der Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen; 2. Blockpolymerisation in weitem Temperaturbereich; 3. Verfolgung des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz; 4. Polymerisation von Styrol in Cyclohexan. Es zeigte sich, daß die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Blockpolymerisation mit steigender Temperatur zunimmt und dabei die Verhältnisse denen der Lösungsmittelpolymerisation ähnlicher werden, wofür die Viskosität des Systems Monomer/Polymer verantwortlich ist. Es liegt somit ein Geleffekt vor, der indirekt durch die Konstanz der Reaktionsordnung der Lösungsmittelpolymerisation in einem großen Temperaturbereich bestätigt wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leonhardt, H. und *A. Weller* (Lab. f. physik. Chem. d. T. H. Stuttgart). **Kinetische Protondonatorwirkung hydratisierter Kationen.** (Naturwiss. **47**, 58–59, 1960.)

Fluoreszenzmessungen an angeregten Acridiniumkationen wäßriger Acridinlösungen bei p_H 8,5 mit verschiedenen Fremdsalzzusätzen ergeben, daß das Absorptionsspektrum des Acridins praktisch nicht, dagegen das Fluoreszenzspektrum mit zunehmender Fremdsalzkonzentration wachsend verändert wird, wobei die Konzentrationsabhängigkeit nicht den Gesetzen interionischer Wechselwirkung folgt, sondern eine spezifische Wirkung der Fremdsalzkationen ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Winkler, W. und *P. Patt* (Pharm.-chem. Abt. der Fa. Dr. Madaus & Co., Köln-Merheim). **Zur Gewinnung saurer Saponine durch Behandlung mit Ionenaustauschern.** (Naturwiss. **47**, 83, 1960).

Für die Reingewinnung saurer Saponine aus der Triterpenreihe wird die Anwendung geeigneter Ionenaustauscher empfohlen, welche die salzartige Bindung an Pflanzenbasen hydrolytisch spalten und anorganische Kationen am Überschuß des Austauschers zurückhalten. Andere Trennungen gelangen mit Anionenaustauschern.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Arthur, J. C. jr., *R. J. Demint* u. *R. A. Pittman* (Research Lab. New Orleans, La., USA). **Einwirkung energiereicher γ-Strahlen auf Vinylmonomere. 1. Mitt.: Strahlungsinduzierte Polymerisation von Acrylnitril.** (J. Physic. Chem. **63**, 1366–1368, 1959.)

Das monomere Acrylnitril wurde in Gegenwart von Wasser und N,N-Dimethylformamid einer γ-Strahlung von hoher Energie ausgesetzt. Man arbeitete mit Kobalt-60 und Dosisraten, die sich von 1,21 bis 5,44 $\times$ 10^{20} eV/l/min bewegten. Eine zunehmende Strahlungsdosis, die bis zu 2,3 $\times$ 10^{24} eV/l reicht, erhöht sehr rasch die Viskosität der Polymeren. Bei einer weiteren Erhöhung der Dosis vermindert sich jedoch ihre Viskosität exponentiell.

Nach einer Hemmungsperiode, die um so kürzer war, je höher die Dosisrate, war der Polymerisationsgrad des monomeren Acrylnitrils proportional der Dosisrate. Im Gegensatz zur Polymerbildung in Gegenwart von Wasser waren die Polymeren, die in N,N-Dimethylformamid gebildet wurden, im Lösungsmittel vollkommen löslich. Das mag zeigen, daß Polymere, die in Gegenwart von Wasser gebildet werden, ein höheres Molekulargewicht und mehr Verzweigungen aufweisen als diejenigen, die in N,N-Dimethylformamid ausgebildet werden.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C. (Dept. of Chem., Univ., Birmingham, Großbritannien). **Endgruppen in polymeren Molekeln.** (Makromol. Chem. **34**, 152–161, 1959.)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich einmal mit der Anwendung von Endgruppen-Analysen zur Aufklärung der Mechanismen von Elementarprozessen bei Polymerisationen sowie mit genauen Vergleichen der Reaktivität von Radikalen und Molekülen. Man legt dabei besonderes Gewicht auf Analysen mittels Isotopen. Diskutiert werden weiter gewisse Vergleiche der Reaktivität von Monomeren zu Radikalen, die aus Initiatoren gebildet wurden. Diese Untersuchungen erstrecken sich auf konkurrierende Reaktionen, in denen die Radikale, die man zu Monomeren zufügt, sich entweder zersetzen oder mit einer anderen Komponente des Systems reagieren.

Die Beschreibung einer Methode wird angeführt, mit der man die genauen Geschwindigkeiten von Startreaktionen für Initiatoren bestimmen kann, die man einer induzierten Zersetzung unterwirft. Es wird gezeigt, daß man die Reaktivität verschiedener polymerer Radikale mit diesen Initiatoren vergleichen kann.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Braun, D. (Org.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Über Umsetzungen an Poly-p-lithiumstyrol. 2. Mitt.: Derivate des Poly-p-vinyl-di- und triphenylmethans.** (Makromol. Chem. **33**, 181–194, 1959.)

Poly-p-lithiumstyrol, das kürzlich vom Autor beschrieben worden ist, hat die Eigenschaften einer sehr reaktionsfähigen, makromolekularen, metallorganischen Verbindung. In der Veröffentlichung wird über Umsetzungen mit Carbonylverbindungen berichtet. Aus der Reaktion mit Benzaldehyd und einigen p-substituierten Benzaldehyden erhält man mit hohen Ausbeuten Polyvinyldiphenylmethylcarbinole.

Bei der Reaktion mit Benzophenon entsteht Polyvinyltriphenylmethylcarbinol. Das Absorptionsspektrum und die Löslichkeit in konz. Schwefelsäure zeigen, daß es sich bei dieser Verbindung um ein polymeres Analogon des Triphenylmethylkations handelt. Ein polymeres Derivat des Malachitgrüns liefert die Reaktion mit Michlers Keton. Spektroskopische Untersuchungen in verschieden sauren Medien ergeben Kurven, die denen des Malachitgrüns voll entsprechen. Das Polyvinylmalachitgrün verhält sich in methanolischer Lösung ganz wie ein Polyelektrolyt. Es hat die Eigenschaften eines nichtdiffundierenden polymeren Farbstoffes der Triphenylmethanreihe.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Mora, P. T., E. Merler u. *P. Maury* (Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Synthetische Polysaccharide. 4. Mitt.: Darstellung der Carboxylderivate von Polyglucose.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5449 bis 5451, 1959.)

Zunächst wurde synthetische Polyglucose mit Natriumperjodat zum Dialdehydderivat oxydiert. Das so erhaltene Produkt wurde dann mit verschiedenen Mengen von chloriger Säure (Nachlorit) weiter oxydiert. Man erhielt dabei eine ganze Reihe Derivate, die eine verschiedene Anzahl von Carboxyl-Gruppen enthalten.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Morawetz, H. u. *T. A. Fadner* (Polymer Res. Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Kinetik und Mechanismus der Polymerisation von Acrylamid im festen Zustande.** (Makromol. Chem. **34**, 162–169, 1959.)

Man setzte kristallines Acrylamid γ-Strahlen aus, entfernte es von der Strahlenquelle und fand, daß es in der Folge im Verlauf vieler Monate polymerisierte. Es zeigte sich, daß das Molekulargewicht des Polymers etwa im gleichen Verhältnis wächst wie die Ausbeute. Der Geschwindigkeitskoeffizient bei 25° ist zunächst 2,6 · 10^6mal kleiner als der bei Polymerisation in wäßriger Lösung. Aus der Kinetik der Reaktion kann man ersehen, daß es sich um einen bimolekularen Kettenabbruch handelt. Die Kinetik liegt zwischen der, die für eine gleichmäßige Radikalverteilung und ein Kettenwachstum in den „Bahnen" der γ-Strahlen zu erwarten wäre. Elektronenresonanz-Messungen lassen jedoch auf einen geringen Abfall der Radikal-

konzentration mit der Zeit schließen. In Mischkristallen von Acrylamid mit Propionamid, das mit dem Monomer isomorph ist, wird die Kettenlänge des Polymers begrenzt durch Kettenübertragung an Propionamid. Aus der hohen Wirksamkeit der Kettenübertragung an Propionamid im Mischkristall kann man deuten, daß gewisse Kristallkräfte die Richtung, in der die molekularen Ketten wachsen können, stark beeinflussen. Dagegen gibt es in Mischkristallen von Acrylamid mit dem heteromorphen Acetamid keine solche Kettenübertragung. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Nitzsche, S. (Wacker-Chemie, Burghausen, Obb.) **Einige Umsetzungen mit Methylwasserstoffpolysiloxan.** (Makromol. Chem. **34**, 231–239, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Darstellung und die Eigenschaften des Methylwasserstoffpolysiloxans beschrieben. Gezeigt werden weiter Umsetzungen mit Alkohol und Säuren sowie das Verhalten der Verbindung gegen Alkali. Ferner werden untersucht die Vulkanisation von Siliconkautschuk mit MHS (Methylwasserstoffpolysiloxan), seine Reduktionswirkung auf anorganische und organische Verbindungen, die Addition ungesättigter Verbindungen, eine siloxanhaltige Phosphorwasserstoff-Verbindung und ihre Reaktion mit Aldehyden, niederwertige siliciumhaltige Titanverbindungen und deren Reaktion mit olefinischen Doppelbindungen, ein Telomerisat des Styrols sowie ein Niederdruck-Polymer des Äthylens, das siliciumhaltig und hochmolekular ist. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Richards, D. H. u. *M. Szwarc* (State Univ. Coll., Syracuse, N. Y., USA). **Blockpolymere von Äthylenoxyd und seine Analyse mit Styrol.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1644–1650, 1959.)

Reaktionen von „lebendem" Polystyrol mit Äthylenoxyd wurden untersucht, und es wurde gezeigt, daß Polystyrol, das an beiden Enden Hydroxylgruppen enthält, dargestellt werden kann. Die Eigenschaften der Natriumsalze und besonders ihre Assoziation in Lösung werden diskutiert. Blockpolymere, die einen mittleren Block von Polystyrol und zwei Endblocks von Polyäthylenoxyd enthalten, können synthetisch dargestellt werden. Diese Stoffe zeigen einige ungewöhnliche Eigenschaften, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden.

Reaktionen, die Propylenoxyd und Styroloxyd im System enthalten, wurden ebenfalls untersucht. Versuche wurden angestellt, um die Produkte dieser Reaktionen zu charakterisieren, vor allem aber, um die entsprechenden Blockpolymeren zu isolieren. Schließlich wurde der Beginn der Polymerisation des Äthylenoxyds durch Naphtholnatrium geprüft, und ein Mechanismus für diesen Anfang wird vorgeschlagen.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Smets, G. (Lab. d. Chim. Macromol., Univ. of Louvain, Belgien). **Organische Reaktionen an Hochpolymeren.** (Makromol. Chem. **34**, 190–205, 1959.)

Bei chemischen Reaktionen an Hochpolymeren treten zum Unterschied zu niedermolekularen Verbindungen besondere Merkmale auf, die auf die polymere Struktur der makromolekularen Substanzen zurückzuführen sind. Kinetische Messungen und Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte geben Hinweise auf diese Merkmale.

Eine Unterscheidung zwischen mono- und bifunktionellen Reaktionen wird von kinetischer Betrachtung aus gefordert. Die Reaktionskinetik bei monofunktionellen Reaktionen ist dann verschieden bei einem polymeren und einem analogen niedermolekularen Molekül, wenn das elektrische Potential des Makromoleküls während der Reaktion ansteigt oder/(und) sich die Gestalt des Makromoleküls ändert, z. B. bei Vinylpyrrolidon-Copolymeren, Polymethacrylamid u. a. Diese Unterschiede gewinnen dann an Bedeutung, sobald die Reaktion polyfunktionell wird. Innere Struktur und Taktizität der polymeren Moleküle bewirken oft das Auftreten innermolekularer Wechselwirkungen, z. B. bei Copolymeren aus Methacrylsäure und Methylmethacrylat sowie bei Acrylamid verschiedener Zusammensetzung. Frühere Angaben von *Morawetz* werden damit bestätigt und vervollständigt. Man veranschaulicht direkt den Einfluß der Isotaktizität, der Syndiotaktizität und der Ataktizität bei partiell hydrolysierten Polymethacrylsäureestern.

Strukturchemisch gesehen ist die Funktionalität der Reaktion ebenfalls sehr wichtig, denn nur dann unterscheidet sich der Verlauf der Reaktion von demjenigen niedermolekularer Verbindungen, wenn die Reaktion polyfunktionell ist. Bei Umwandlungsreaktionen an Polymeren, z. B. bei der Synthese (z. B. bei Polymethacrylamid und Poly-α-chloracrylsäurechlorid), treten manchmal interfunktionelle Kondensationen auf. Diskutiert werden weiter *Friedel-Crafts*-Reaktionen an Polyvinylderivaten, bei denen die Wechselwirkungen mit Kettenspaltungen verbunden sind.

Es wird auch der Einfluß des stereochemischen Baues der Polymerenkette untersucht, dagegen werden Reaktionen an peroxydischen Gruppen (Kettenspaltung und Möglichkeiten zur Pfropfung) nicht beschrieben.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Watson, W. F. (Res. Assoc. of Brit. Rubber Manuf., Shawbury, Großbritannien). **Mechanisch-chemische Reaktionen von Polymeren.** (Makromol. Chem. **34**, 230–252, 1959.)

Es wird eine Zusammenfassung aller chemischen Reaktionen von Polymeren gegeben, die durch mechanische Energie ausgelöst werden. Beweise werden erbracht, die auf einen mechanischen Abbau der Polymeren schließen lassen. Dieser Abbau wird durch Scherkräfte und durch Spaltung in den mittleren Teilen längerer Moleküle bewirkt. Untersucht wird weiter die Wirkung von Sauerstoff, von „Peptisatoren" und von Ruß während der Kaltmastizierung auf den Abbau von Kautschuk. Diese Reaktionen werden vor allem mit Polymerradikalen erklärt, die durch den mechanischen Abbau gebildet werden. Näher behandelt wird auch der normale Verlauf des mechanischen Abbaus, wie er bei der Mastizierung oder dem Walzen von Polymeren auftritt. Durch die Versuche wird bestätigt, daß man mechano-chemische Theorien zur Herstellung von Blockpolymeren durch die gemeinsame Mastizierung zweier Polymerer oder eines Polymers und eines Monomers anwenden kann.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Gillespie, J. F. und *J. W. L. Fordham* (Diamond Alkali Co., Painesville, O., USA). **Chromchlorid – Alkylaluminium – katalysierte Polymerisation von Propylen.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1365–1368, 1959.)

Wasserfreies Chromchlorid wurde als Komponente für *Ziegler*-Katalysatoren zusammen mit Triäthyl- und Triisobutylaluminium für die Propylenpolymerisation untersucht. Dabei ergab Chromtrichlorid mit Trialkylaluminium einen Katalysator, die Chromdichlorid-Triäthylaluminium-Kombination war dagegen unter den angewandten Bedingungen inaktiv. Das mit Chromtrichlorid-Triäthylaluminium hergestellte Polypropylen ist ein annähernd reguläres Polymer mit hohem Molekulargewicht. Der Polymerisationsgrad und das Molekulargewicht des Produktes kann durch die Veränderung bestimmter Polymerisationsfaktoren geregelt werden. Die Chrom-Modifikation des Katalysators arbeitet wie die analoge Titantrichlorid-Kombination. Der letztere Katalysator hat jedoch die größere Aktivität. Die geringere Aktivität des Chromkatalysators ermöglicht wahrscheinlich eine Verwertung in der Polymerisation mehr polarer Monomeren. Hierbei kann aber allenfalls der Katalysator durch das Monomer vergiftet werden. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Smith, K. L., A. E. Winslow und *D. E. Petersen* (Res. Dept., Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va., USA). **Assoziationsreaktionen bei Polyalkylenoxyden und Polycarbonsäuren.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1361–1364, 1959.)

Es wurde eine Methode zum Wasserunlöslichmachen und zur durchgreifenden Änderung der physikalischen Eigenschaften wasserlöslicher Hochpolymerer mittels einer einfachen Reaktion gesucht. Es wird berichtet, daß Kombinationen von Polyalkylenoxyden oder anderen polymeren Äthern mit polymeren Carbonsäuren wasserunlöslich, flexibel und hitzebeständig sind. Ferner haben sie andere Elastizitätscharakteristiken als jede Komponente für sich. Das läßt auf Wasserstoffbrücken zwischen Äthern und Carboxylgruppen in den Polymeren schließen. Die sofortige, leichte Bildung solcher Assoziationsprodukte bei Raumtemperatur und die vollständige Kontrolle der Bildung durch verschiedene Inhibitoren, ferner auch der weite Bereich möglicher Produkteigenschaften machen diese Reaktion für die gesamte Produktion hydrophiler Elastomeren geeignet. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Binder, J. L., K. C. Eberly u. *G. E. D. Smith* (Chem. and Physic. Res. Labs. Firestone Tire and Rubber Comp. Acron, O., USA). **Die Dimeren des Isoprens.** (J. Polymer Sci. **38**, 229–239, 1959.)

Die cyclischen C_6- und C_8-Dimeren von Isopren wurden durch thermische Dimerisation dargestellt und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. Die Infrarotspektren der beiden Substanzen werden ebenfalls mitgeteilt und zur Bestätigung der auf chemischem Weg abgeleiteten Strukturen benützt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Blauer, G., M. Shenblat u. *A. Katchalsky* (The Weitzman Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Die Polymerisation von Vinylbromid in Lösung.** (J. Polymer Sci. **38**, 189–204, 1959.)

Die Polymerisation von Vinylbromid wurde in 1,2-Dibromäthanlösung mit thermischer Startung durch 2,2′Azoisobutyronitril untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit im Hochvakuum wurde dilatometrisch und gravimetrisch gemessen. Unter den angewandten Versuchsbedingungen trat keine Geschwindigkeitszunahme während der Polymerisation ein. Bis zu einer Reaktionsdauer von etwa 12 Stunden zeigte das Polymer praktisch keinen Verlust an Brom. Das mittlere Molekulargewicht der unter den oben angegebenen Bedingungen erhaltenen Anfangspolymeren wurde durch Lichtstreuung und Viskositätsmessung bestimmt. Die Molekulargewichte waren von der Größenordnung 100000 und zeigten keine nennenswerte Abhängigkeit von der Starterkonzentration. Es wird angenommen, daß das Polymerisationssystem – obwohl augenscheinlich eine homogene Lösung – sich nahe einem Zustand der Phasentrennung befindet und die stark verknäuelten makromolekularen Radikale oberhalb eines kritischen Polymerisationsgrades nicht mehr imstande sind, eine Abbruchsreaktion durch bimolekularen Zusammenstoß einzugehen. Bei noch höheren Polymerisationsgraden hört auch das Wachstum der eingeschlossenen Radikale auf. Dieser Mechanismus erhält eine Stütze durch früher gefundene temperaturabhängige, reversible Assoziationserscheinungen. Andere Erklärungsmöglichkeiten, die auf Kettenübertragungsreaktionen unter Bildung nicht reaktionsfähiger Radikale beruhen, werden diskutiert. *H. Diener* (Frankfurt a. M.

Coleman, jr., *L. E.* u. *J. A. Conrady* (Chem. Res. Lab., The Lubricol Corp., Cleveland, O., USA). **Stickstoffenthaltende Monomere. 1. Copolymerisationsreaktionen von N-Alkylmaleinsäureamiden und -imiden.** (J. Polymer Sci. **38**, 241–245, 1959.)

Die Polymerisationsreaktion einiger N-Alkylmaleinsäuremonamide und -imide wurde untersucht und eine Anzahl von Copolymeren wird beschrieben. Die N-Alkylmaleinsäuremonamide geben unter den angewandten Bedingungen keine Homopolymeren, copolymerisieren aber mit Styrol, Acrylnitril und Methacrylaten. N-Alkylmaleinsäureimide liefern leicht Homopolymere und copolymerisieren mit einer Vielzahl von Vinylmonomeren. Reaktivitätsverhältnisse von N-Butylmaleinsäureimid mit Styrol und Methylmethacrylat wurden bestimmt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Friedlander, H. N. (Res. and Develp. Dept., Standard Oil Comp. Indiana, Whiting, Ind. USA)., **Angeregte Molybdänoxyd-Aluminiumoxyd-Katalysatoren bei der Äthylenpolymerisation: Kinetische Betrachtungen.** (J. Polymer Sci. **38**, 91–106, 1958.)

Vorgebildete Übergangsmetalloxyde auf Trägern mit großer Oberfläche sowie gefällte Katalysatoren aus Übergangsmetallsalzen und Aluminiumalkylen liefern lineares Polyäthylen und Polyolefine mit sterisch regelmäßigem Bau. Es wurde eine orientierende Untersuchung der Kinetik der Äthylen-Polymerisation mit einem eigens dargestellten, vorgebildeten Katalysator durchgeführt, um ein besseres Verständnis der katalytischen Wirkungsweise zu erhalten. Bei konstantem Druck verläuft die Äthylenaufnahme linear. Die Geschwindigkeit ist von der Katalysatormenge und Äthylenkonzentration bei den verschiedenen Drukken und Temperaturen abhängig. Das Molekulargewicht des Polymers ist primär eine Funktion der Temperatur. Die beobachtete Geschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Äthylenkonzentration ist mit der Annahme einer kombinierten Ionen-Radikal-Polymerisation in einer chemisorbierten Äthylenschicht verträglich. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Gilbert, A. R. u. *S. W. Kantor* (Res. Lab. General Electric Co., Schenectady, N. Y., USA). **Unbeständige Katalysatoren zur Polymerisation von Organosiloxanen.** (J. Polymer Sci. **40**, 35–38, 1959.)

Eine Untersuchung der Polymerisation von Siloxanen mit unbeständigen basischen Katalysatoren wurde durchgeführt. Diese Katalysatoren wirken als Polymerisationskatalysatoren für Siloxane und zersetzen sich bei höherer Temperatur rasch zu inaktiven Produkten, wobei stabile Polymere entstehen. Es wurde gefunden, daß quaternäre Ammoniumbasen, wie Tetramethylammoniumhydroxyd und Benzyltrimethylammoniumhydroxyd, gut wirksame Katalysatoren sind, während Basen mit β-Wasserstoffatomen sich rasch zersetzen und wenig wirksam sind. Bei den Phosphoniumbasen, deren Zersetzung nach einem komplizierteren Mechanismus verläuft, erwiesen sich die Phosphoniumsilonate als die am besten wirksamen Katalysatoren.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Laita, Z. (Res. Inst. of Macromol. Chem., Brno, ČSR.). **Die Kinetik der Radikalpolymerisation von Äthylen. 1. Mitt.: Allgemeine Kinetik.** (J. Polymer Sci. **38**, 247–258, 1959.)

Die durch Azoisopropan photosensibilisierte Polymerisation von Äthylen wurde in Benzollösung bei 83° untersucht. Die Versuche wurden im Konzentrationsbereich von 6,5 bis 28,1 Gew.-% Äthylen und unter Drucken, die mit dem Dampfdruck der Lösung gleich waren, ausgeführt. Die scheinbare Ordnung der Reaktion in Bezug auf das Monomer ändert sich von 1 bis 1,5. Der Intensitätsexponent ist größer als 0,5 und nimmt mit steigender Konzentration des Sensibilisators zu. Kettenübertragungskonstanten für Monomere, Lösungsmittel und Sensibilisator wurden bestimmt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Morton, A. A. und *L. D. Taylor* (Dept. of Chem., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Der Einfluß der Katalysatorzusammensetzung und -struktur auf die Polymerisation von Butadien und Styrol in Gegenwart natriumorganischer Agentien.** (J. Polymer Sci. **38**, 7–17, 1959.)

Es wurde ein Vergleich der Polymerisation von Butadien und Styrol durch verschiedene natriumorganische Agentien in Verbindung mit Natriumisopropoxyd oder Natriummethylphenylcarboxyd und Natriumchlorid durchgeführt. Im allgemeinen ist ein Reagens, das gute Wirksamkeit für die 1,4-Polymerisation von Butadien zeigt, nur schlecht für die isotaktische Polymerisation von Styrol und umgekehrt brauchbar. Ebenso scheint eine rasche Polymerisation von Styrol nicht mit einer stereospezifischen Polymerisation von Styrol verknüpft zu sein. Es besteht nun eine direkte Beziehung zwischen der Struktur des Reagens und dem Polymeren, das durch dasselbe gebildet wird. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Adsorption des Monomeren an der Katalysatorenoberfläche der bestimmende und wichtigste Faktor bei der durch diese Reagentien angeregten Polymerisation ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Morton, A. A. und *R. A. Finnegan* (Dept. of Chem. Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Die Einflüsse von Zusammensetzung und Struktur bei aus einigen Cycloalkenen hergestellten Alfinkatalysatoren.** (J. Polymer Sci. **38**, 19–32, 1959.)

Das Reaktionsprodukt der Metallierung von Methylcyclohexen kann bei geeignetem Mengenverhältnis der Komponenten zum Aufbau eines Alfinkatalysators verwendet werden. Bei der Natriumverbindung, die bei der Metallierung von Cyclohexen entsteht, ist das jedoch – unabhängig vom Mengenverhältnis – nicht möglich. Das Metallierungsprodukt des Methyl-Cyclopentens scheint einen Alfinkatalysator zu bilden, das des Cyclopentens jedoch nicht. Diese Tatsachen sind von großer Bedeutung für alle Theorien über die Struktur des Katalysators sowie über die Natur von Kontaktflächen, die erheblichen Einfluß auf die Polymerisation von beispielsweise Butadien hat und tatsächlich das Polymerenwachstums bestimmt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Overberger, C. G. u. *J. J. Godfrey* (Dept. of Chem., Polytechn. Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Durch Sulfinsäure gestartete Polymerisation von Methylmethacrylat.** (J. Polymer Sci. **40**, 179 bis 201, 1959.)

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat wurde bei Verwendung von drei verschiedenen Sulfinsäuren als Starter in Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. Die Ordnung der Geschwindigkeit in bezug auf die Sulfinsäurekonzentration variierte zwischen 1 und 3/2; das entspricht einer Startreaktion mit einer kinetischen Ordnung zwischen 2 und 3. Die Verdünnung des Monomer mit Benzol, die zur Bestimmung der Ordnung der Polymerisationsgeschwindigkeit in bezug auf das Monomer vorgenommen wurde, ergab unerwarteterweise eine Erhöhung der Geschwindigkeit. Zum Schluß wird in groben Zügen ein Mechanismus vorgeschlagen, der mit den Polymerisationsdaten vereinbar ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Roha, M., L. C. Kreider, M. R. Frederick und *W. L. Beears* (B. F. Goodrich Res. Centre, Exville, O., USA). **Katalysatoren für Niederdruck-Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **38**, 51–61, 1959.)

Bei den meisten Polymerisationen von Äthylen unter Atmosphärendruck, für welche Berichte vorliegen, werden heterogene Katalysatoren verwendet. In der vorliegenden Mitteilung werden einige Untersuchungen über die Äthylenpolymerisation bei Atmosphärendruck mit Titankatalysatorensystemen zusammengefaßt, die nicht ausgefällt waren. Die Natur des Metalles in der Alkylverbindung, die zur Bildung des Katalysators verwendet wurde, beeinflußt den Eintritt der Reduktion des Titans, durch welche der übliche heterogene Zustand erzeugt wird. Die hochaktiven Metallalkyle müssen zur Herabsetzung ihres Reduktionsvermögens modifiziert werden. Andere Stoffe, die normalerweise während der Reduktionsphase bei den *Ziegler*-Katalysatoren entstehen, müssen zur Erreichung einer optimalen Aktivität des nicht ausgefällten Katalysators ebenfalls anwesend sein. Die hier beschriebenen homogenen Ti(IV)-Katalysatoren haben eine größere Aktivität als die üblichen *Ziegler*-Katalysatoren. Die Bildung des Katalysators wird auf die Entstehung von Komplexen zurückgeführt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Tobolsky, A. V. u. *C. E. Rogers* (Frick Chemic. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Isoprenpolymerisation durch organometallische Verbindungen. 2. Mitt.** (J. Polymer Sci. **40**, 73–89, 1959.)

Dispersionen von metallischem Lithium, Natrium, Kalium, sowie einige ihrer organischen Verbindungen wurden zur Anregung der Polymerisation von Isopren in einer Reihe von Lösungs-

mitteln verwendet. Die Struktur der gebildeten Polyisoprene hängt vorwiegend vom Charakter des intermediär gebildeten, aus einem negativ geladenen Isoprenrest und dem positiven Alkaliion bestehenden Ionenpaar und dem Lösungsmitteltyp ab. In Lösungsmitteln, wo man große Ladungstrennung im Ionenpaar erwarten kann, treten bei allen Startern nahezu identische Polymerstrukturen auf. Mit zunehmendem kovalenten Charakter der Gegenionen (K^+—Na^+—Li^+) ändert sich im gleichen Lösungsmittel die Polymerstruktur monoton. Dieses Verhalten erklärt sich durch die sich stetig ändernde Ionenstärke und durch die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse. Durch geeignete Wahl von Mischungen aus Startern und Lösungsmittel erhält man nahezu jede mögliche Zwischenstruktur. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Wilke, G. (Max-Planck-Inst. f. Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr). **Oligomerisation von 1,3-Diolefinen mit Ziegler-Katalysatoren.** (J. Polymer Sci. **38**, 45–50, 1959.)

Butadien-1,3 reagiert mit bestimmten *Ziegler*-Katalysatoren nahezu ausschließlich gemäß einer 1,4-Addition und bildet Cyclododekatrien-1,5,9. Im Gegensatz dazu folgt 2,3-Dimethylbutadien-1,3 einem neuen Verknüpfungsmechanismus mit Wasserstoffübertragung. Es entsteht ein offenkettiges Trimer. Isopren und Piperylen folgen beiden Additionsmechanismen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Zilkha, A., N. Calderon, A. Ottolenghi u. *M. Frankel* (Dept. of Organ. Chem., Hebrew Univ., Jerusalem, Israel). **Untersuchungen über die Niederdruckpolymerisation von Propylen bei Gegenwart von Alkalialkyl-haltigen Katalysatoren.** (J. Polymer Sci. **40**, 149–158, 1959.)

Die Niederdruckpolymerisation von Propylen wurde unter Verwendung von Katalysatoren untersucht, die aus Alkalimetallalkylen und Titantetrachlorid dargestellt worden waren. In allen Fällen hing die Wirksamkeit des Katalysators vom molaren Verhältnis von Metallalkyl zu Titantetrachlorid ab. Die aus Natriumalkylen dargestellten Katalysatoren hatten eine größere Aktivität als die aus Lithiumalkylen. Bei Herabsetzung der Konzentration des Katalysators wurde ein Anstieg in der Polymerausbeute erhalten. Bis zu Drucken von drei Atmosphären konnte eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet werden, während oberhalb dieses Grenzwertes keine Druckabhängigkeit festgestellt werden konnte. Isotaktische Polymere wurden aus den Rohprodukten durch schrittweise Fraktionierung isoliert. Im übrigen wurden bei einer Vielzahl von Alkalialkylen die für die Katalyse optimalen molekularen Verhältnisse ermittelt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Alexander, L. E. u. *E. R. Michalik* (Mellon-Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Beugung von Röntgenstrahlen durch Ansammlungen von Linearstreuern unter Anwendung auf lineare Polymere.** (Acta crystallogr. **12**, 105–108, 1959.)

Da das deutlichste Halo in den mit Röntgenstrahlen aufgenommenen Beugungsdiagrammen von direkt gepackten amorphen linearen Polymeren hauptsächlich von Interferenzen zwischen einander benachbarten Molekelketten herrührt, wurde nunmehr versucht, den Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung im Halo und der Orientierung der Molekeln theoretisch aus der Voraussetzung abzuleiten, daß Bündel von parallelliegenden Linearstreuern vorliegen. Bei diesem Näherungsverfahren blieben solche Beugungseffekte unberührt, die durch die strukturellen Besonderheiten der individuellen Molekelkette bedingt sind. Der abgeleitete Ausdruck führt zu einem idealisierten Diagramm für die intermolekularen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der angenommenen Vorzugsorientierung der Linearstreuer. An den experimentellen Beispielen von um 535% gestrecktem Polybutadien, einem um 540% gestreckten Silicon-Elastomer und von Natriumphosphatglasfaser konnten die von der Theorie vorausgesagten Verteilungen der Azimuthalintensität weitgehend bestätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Drawert, H. und *E. Schlafke* (Pflanzenphys. Inst. d. Freien Univ. Berlin). **Vitalfärbungs- und Plasmolysestudien an den Hyphen von Polysticta versicolor L. und einigen andern Basidiomyceten.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **72**, 429–439, 1959, ersch. 1960.)

Janusgrün wird bei Zusatz zum Nährmedium auch von sonst empfindlichen Hyphen vertragen und färbt in Endzellen stäbchenförmige Chondriosomen, während die fädigen subterminalen Zellen nur mit Berberinsulfat, Acridinorange und reduziertem Meldolablau sich fluorochromieren lassen. Weiter wird die Anwendung auf lipophile Granula, das Ausbleiben der Reduktion von TTC und von Plasmolysen mit Rohrzucker, $CaCl_2$ und KCl, wie der spezifische Aufbau der Hyphenwand behandelt, deren IEP zu p_H 3,7 bis 4,1 ermittelt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gábor, M. (Univ.-Frauenklinik) und *L. Kiss* (Pathophysiol. Inst., Szeged, Ungarn). **Die Wirkung von Tannin auf die Permeabilität der Hautkapillaren.** (Naturwiss. **47**, 16–17, 1960.)

Mittels Trypanblau-Probe an enthaarter Rükkenhaut von Ratten wird die permeabilitätsherabsetzende Wirkung intraperitoneal verabreichter Tanninlösung in physiol. NaCl-Lösung gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gillissen, G. und *H. B. Groeneveld* (Hygiene-Inst. d. Univ. Mainz). **Die Veränderung des Serumeiweißbildes von Kaninchen durch tiefe Temperaturen; Ausmaß der Streuung.** (Naturwiss. **47**, 65, 1960.)

Papierelektrophorese auf Whatman Nr. 1 bei 80 V und Färbung mit Amidoschwarz 10 B ergibt für normale Seren bei — 20° eine statistisch nachweisbare Abnahme der Albumin- und Anstieg der γ-Globulinfraktion. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Haupt, W., G. Köhler und *D. Müller* (Botan. Inst. d. Univ. Tübingen). **Chloroplastenbewegung in polarisiertem Licht.** (Naturwiss. **47**, 113, 1960.)

Die Drehung der Algenchloroplasten aus der Kanten- in die Flächenstellung unter polarisiertem Hellrot und die mindestens 50mal so große Wirksamkeit des senkrecht schwingenden gegenüber parallel schwingendem Licht kann nicht mit ungleichen *Fresnel*schen Reflexionsverlusten gedeutet werden, sondern nur wie bei *L. Jaffe* (Expt. Cell Res. **15**, 282, 1958) mit gerichteter Orientierung der Photorezeptoren und daher rührendem Dichroismus, wenn auch ein rot statt blau absorbierendes Pigment vorliegt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hörhammer, L., H. Wagner und *W. Probst* (Inst. f. pharm. Arzneimittellehre d. Univ. München). **Über das diuretische Prinzip von Herniaria glabra L.** (Naturwiss. **47**, 63–64, 1960.)

Papierchromatographische Darstellung eines Cumarin, von 4 bisher teilweise unbekannten Flavonolglykosiden und eines Triterpensaponins, deren R_f-Werte in Äthylacetat-Ameisensäure-Wasser 10:2:3 angegeben werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Klein, R. L. und *R. J. Neff* (Dept. of Biol., Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn., USA). **Osmotische Eigenschaften der aus Acanthamoeba sp. isolierten Mitochondrien.** (Exper. Cell. Res. **19**, 133–155, 1960.)

Volumenmessungen der Objekte an einer weiten Spanne von Suspensionsmedien, ein Vergleich der tatsächlichen Volumen der Mitochondrien aus Bestimmungen der Packung beim Zentrifugieren zusammen mit (allerdings als wenig zuverlässig nachgewiesenen) Messungen der optischen Dichte ergeben viele Übereinstimmungen mit dem Verhalten der Mitochondrien in Säugerzellen. Im übrigen werden die Veränderungen der Teilchenvolumen eher auf andere Wirkungen auf die Biokolloide als auf osmotische Phänomene zurückgeführt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Krisai-Knyrim, D. (Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Wien). **Über das osmotische Verhalten von Basidiomyceten-Hyphen im Normalzustand und nach Frosteinwirkung.** (Protoplasma **51**, 523–538, 1960.)

Für das Plektenchym der geprüften Formen werden Werte zwischen 0,36 und 0.63 (Mittel: 0,52) Mol. Traubenzucker gefunden, bei Pilzkörpern auf der Erde durchgängig niedriger als bei Holzbewohnern, bei alten niedriger als bei jungen Stücken; die gegen schwach *hypo*tonische Lösungen wenig resistenten Stiele steigern als Zeichen der Schädigung ihre Vakuolenzahl, und ihr Plasma zeigt später mit 0,5 mol. Lösungen eine Auflösung in Koagulationströpfchen. In selbst stark *hyper*tonischen Lösungen treten Schäden erst nach Frost ein, der den osmotischen Wert allgemein erhöht und Zahl und Grad der Lichtbrechung der Vakuolen und die Viskosität erhöht. Es gibt aber auch gegen Frost sehr resistente Formen, so bei Hypholoma und Pholiota.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lindner, H. (Botan. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Die lichtabhängige Vakuolisation der Chloroplasten in Nikotinlösungen, 2. Mitt.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen.** (Protoplasma **51**, 507–522, 1960.)

In Proplastiden von Helodea werden 2–4 Doppellamellen pro Primärgranum in dem nicht lamellierten Stroma, in weiter entwickelten Plastiden flächengitterartige Lamellen aus zahlreichen kugeligen Elementareinheiten und schließlich von den Grana ausgehende Trägerlamellen festgestellt. In den Chloroplasten sind Granalamellen geldrollenähnlich angeordnet, und an ihnen kommen ein Peristromium und eine 300 Å breite Grenzschicht vor; das nicht lamellierte Stromaplasma wird erst bei zusätzlicher Kontrastierung mittels Uranylacetat sichtbar. Die erwähnte Vakuolisierung besteht in Auflockerung und Dislokierung, nicht aber Zerstörung der Bauelemente und ist reversibel. In vergilbten Plastiden werden kolloide „Globuli" in einer dunklen, nicht lamellierten Grundsubstanz beobachtet. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Majumdar, S. K. (Dept. of appl. Chem., Univ. Coll. of Sci. and Techn., Calcutta, Indien). **Das Molekulargewicht des Mycobacillin mittels Diffusionsverfahrens.** (Naturwiss. **47**, 39, 1960.)

Ausgehend von *Einstein*s Beziehung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Teilchenradius, Viskosität, absoluter Temperatur, Gaskonstante und *Avogadro*scher Zahl, wird für das genannte Antibiotikum in Standard-NaCl-Lösungen die Membrankonstante bei — 5° zu 4,57 cm^3/Tag und unter Berücksichtigung der ermittelten Dichte (1,08 g/cm^3) der Diffusionskoeffizient zu 8,65 $\times$ 10^{-8} cm und das Mol.-Gew. zu $\sim$ 1775 berechnet. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Markwardt, F. und *E. Schulz* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Greifswald). **Über einen Hemmstoff des Gerinnungsfermentes Thrombin aus blutsaugenden Raubwanzen.** (Naturwiss. **47**, 43, 1960.)

Durch einen Kunstgriff mit frischer Meerschweinchenhaut werden die Tiere veranlaßt, statt Blut NaCl-Lösung aufzunehmen, dann wird der Darminhalt entnommen und nach Abtrennung eiweißartiger Ballaststoffe der Hemmstoff an der Anode elektrophoretisch gewonnen und aufbereitet. Eigenschaften und Gerinnungshemmung dieses *Reduviin* (ähnlich wie Hirudin und Tabanin) werden mitgeteilt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Moldenhauer Brooks, M. (Dept. of Physiol., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Durch Gebrauch von Auxin bei Pflanzen und von Tabakrauch bei tierischen Zellen hervorgerufene negative Oxydations-Reduktionspotentiale.** (Protoplasma **51**, 620–631, 1960.)

Den drei Pflanzenzonen der Blütenbildung, des Sprosses und der Wurzel entsprechen verschiedene Energiespiegel, auf welche Auxin sich verschieden auswirkt. Seine Wirkung ist maximal bei negativen Redoxpotentialen und entspricht durchaus der anderer Chemikalien auf sich entwickelnde Seeigellarven in der Bildung negativer Potentiale. Die Tabakwirkung beispielsweise auf Seeigeleier wird ebenfalls auf die Reduktion der Potentiale zurückgeführt. Krebszellen werden charakterisiert als Elemente, welche Struktur und stofflichen Aufbau und Synthese so verändert haben, daß ihr Redoxpotential negativ geworden ist und die Atmung dadurch herabgesetzt wird, so daß der veränderte Metabolismus entsteht. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Reichel, L. und *W. Hiller* (Inst. f. Chemie, Landwirtsch.-gärtner. Fak. d. Humboldt-Univ. Berlin). **Über die Farbstoffe der Wicke.** (Naturwiss. **47**, 83–84, 1960.)

Unter 11 papierchromatographisch erhaltenen Farbstoffkomponenten sind 7 nach ihrem R_f-Wert identifiziert worden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Romanowska, E. (Ludwik-Hirsfeld-Inst. f. Immunologie, Biochem. Abt., Wroclaw, Polen). **Zur Chemie der Blutgruppensubstanzen M und N sowie deren Beziehung zum Influenzavirus.** (Naturwiss. **47**, 66, 1960.)

Die durch das Virus aus Extrakten der Stromata roter Zellen abgespaltene Sialinsäure stimmt im papierchromatographischen R_f-Werte mit N-Acetylneuraminsäure überein und führt bei Erhitzen des Spaltprodukts zu der ebenso nachgewiesenen Pyrrol-2-carbonsäure. Mit diesen Bestimmungen erklärt sich auch der niedrige Wert des IEP der genuinen Blutgruppensubstanzen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Scheibner, K. (Innere Abt. d. Stadtkrankenhauses im Küchwald, Karl-Marx-Stadt). **Das blaue Leuchtphänomen (Poetschke).** (Acta histochem. **8**, 9–16, 1959.)

Es handelt sich um einen an bestimmte Strukturen und Objektformen gebundenen unspezifischen Farbwechsel nach Blau, der bei Phasenkontrast auftritt, als eine spezielle Art der Refraktion gedeutet wird und vom Brechungskoeffizienten des umgebenden Mediums abhängt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wartenberg, A. (Inst. f. allg. Bot. d. Univ. Jena). **Untersuchungen über den Plasmolysevorraum.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **73**, 58–65, 1960.)

Zum Unterschied von *H. Drawert* (ebend. **70**, 401, 1957) enthält nicht das Plasmolytikum den Farbstoff, sondern geht die Anwendung von Fluorochromen der Plasmolyse voraus, dann aber wird an der Zellwand gegen den Plasmolysevorraum eine dünne, im UV fluoreszierende Plasmaschicht gefunden. Deswegen wird der Vorraum als Vakuole gedeutet, die nicht vom äußeren Plasmolytikum erfüllt wird, und werden frühere Befunde der Literatur zur Bestätigung herangezogen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wulff, H. D. und *E. Stahl* (Bot. Inst. d. Univ. d. Saarlandes, Saarbrücken). **„Chemische Rassen" bei Acorus calamus.** (Naturwiss. **47**, 114, 1960.)

Mittels Dünnschicht-Chromatographie (Chem. Ztg. **82**, 323, 1958) und geeigneten Sprühreagenzien gelingt an den früher nachgewiesenen di-, tri- und tetraploiden Rassen der Nachweis eindeutiger Unterschiede in den vorkommenden ätherischen Ölen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Lundegårdh, H. (Penningby, Schweden). **Spektrophotometrische Untersuchungen an Enzymsystemen in lebenden Objekten, 4. Kinetik der Gleichgewichtszustände.** (Biochim. Biophys. Acta **35**, 340–353, 1959.)

Es wird eine spektrophotometrische Methode beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, die Veränderungen der Gleichgewichtszustände der Atmungsfermente nach Entzug oder Zugabe von Sauerstoff genau zu verfolgen. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Hefe und Weizenwurzeln deuten darauf hin, daß eine räumliche Organisation des respiratorischen Systems vorliegt, in dem die individuellen Enzyme multimolekulare Einheiten bilden. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.
R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

McMahon, R. E. (Lilly Res. Lab., Indianapolis, Ind., USA). **Der Stoffwechsel von 2-(Butylaminomethyl)-1-4-benzodioxan-^{14}C.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5199–5202, 1959.)

Vf. untersuchte den Stoffwechsel von 2-(Butylaminomethyl)-1,4-benzodioxan-^{14}C (I) in vivo bei Hunden und Ratten. Nach intraperitonealer Injektion von I wurde die Radioaktivität des Atemluft-CO_2 und des Harns bestimmt. Etwa 10% (Ratte 4%) der Radioaktivität findet sich als $^{14}CO_2$. 66% der Radioaktivität fand sich im Urin. Durch papierchomatographische Untersuchung und UV-Spektrographie wurde nachgewiesen, daß das Hauptstoffwechselprodukt im Harn 6- (oder 7) Hydroxy-2-(butylaminomethyl)-1,4-benzodioxan-(II) ist (oder ein Gemisch der Isomeren). Dieses Stoffwechselprodukt liegt wahrscheinlich als Glucuronid vor, da Inkubation mit β-Glucuronidase die Menge an extrahierbarem II erhöht. – Die Darstellung von 2-(Butyl-1-^{14}C-aminomethyl)1,4-benzodioxan aus Butyryl-1-^{14}C-chlorid und 2-Aminomethyl-1,4-benzodioxan und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wird beschrieben. *R. Hähnel* (Frankfurt a. M.)

Burch, P. R. J. (Dept. of Med. Physics, The General Infirmary, Univ., Leeds, Großbritannien). **^{131}J in Schilddrüsen von Menschen und ^{131}J plus ^{137}Cs in Milch.** (Nature **183**, 515–516, 1959.)

Mittels einer entwickelten Spezialapparatur (Einzelheiten siehe Original) wurde die spurenweise Aufnahme von ^{131}J durch menschliche Schilddrüsen als Folge eines Reaktorunfalls durch Bestimmung des ^{131}J-Gehaltes von Personen während mehrerer Wochen im betroffenen Wohngebiet verfolgt. Entsprechend wurde die radioaktive Verseuchung von Milch durch ^{131}J plus ^{137}Cs aus dem Katastrophengebiet untersucht. Es wurde festgestellt, daß die ^{131}J-Aufnahme der Schilddrüse eines vierjährigen Knaben derjenigen von Erwachsenen entsprach, die die gleiche Menge radioaktiv verseuchter Milch gleichen Ursprungs zu sich genommen hatten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Caster, W. O., E. S. Redgate u. *W. D. Armstrong* (Dept. of Chem. u. Lab. of Neurophysiol., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn. USA). **Veränderungen des Zentralnervensystems nach 700 r Ganzkörper-Röntgenbestrahlung.** (Radiation Res. **8**, 92–97, 1958.)

Bei Ratten wurden nach Ganzkörper-Röntgenbestrahlung mit 700 r bedeutende physiologische und chemische Veränderungen des Zentralnervensystems festgestellt: Zwischen 2 und 12 Stunden nach dem Strahleninsult traten ziemliche Abnahmen im Gehalt des Gehirns an Desoxyribonucleinsäure sowie der Hoch- und Niederfrequenzaktivität im Elektrokardiogramm (Ekg) auf, die jedoch innerhalb der nächsten 2–3 Tage wieder auf normale Werte zurückgingen oder diese gar überschritten, während aber der Wasser- und Elektrolytgehalt des Gehirns sich veränderten. In der Periode zwischen dem 4. und 10. Tage lagen der Gehalt des Gehirns an Desoxyribonucleinsäure und die Niederfrequenzaktivität im Ekg unter den Normalwerten. Im allgemeinen verlief die Niederfrequenzaktivität im Ekg parallel den Veränderungen des Desoxyribonucleinsäuregehaltes im Gehirn.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Crepax, P. u. *P. L. Parmeggiani* (Ist. di Fisiol. umana, Univ. Bologna, Italien). **Elektrophoretische Untersuchung der löslichen Gerüstproteine der Herzkammern, der Atra und des Knotengewebes von Hund, Kuh und Pferd bei konstanter Ionenstärke.** (Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. sci. fisiche, mat. natur. [8] **21**, 334–339, 1956.)

Die verwendeten Herzgewebe wurden so ausgewählt, daß sie möglichst frei von solchen anderen Typus waren, was im Falle der Atria Schwierigkeiten bereitete. Sie wurden mit 2 ml/g eines Phosphatpuffers aus 0,032 mol. Na_2HPO_4- und 0,004 mol. NaH_2PO_4-Lösungen ($p_H = 7{,}5$; Ionenstärke 0,1) bei 2° verdünnt. Nach 30 bis 60 min Stehen bei dieser Temperatur wurden die Dispersionen zentrifugiert, weitere Reinigung der Lösungen erfolgte durch Dialyse (während 24 bis 48 Stunden) und schließlich Filtration durch Glaswolle. Bei der Elektrophorese der Filtrate in einer

Tiselius-Apparatur zeigte es sich, daß das Mengenverhältnis zwischen Myogen und Myoalbumin am größten im Falle der Herzkammer- und am kleinsten für Knotengewebe war. Für die Gewebe des Hundes fand man folgende Mengenverhältniswerte: ca. 2,5 für die Herzkammern, 1,0 für Atria; im Falle der Küh: 2,94 und 2,23 für linke bzw. rechte Herzkammer, 1,36 und 0,68 für linkes bzw. rechtes Atrium, 1,12 für das diese trennende Septum, 0,69 für Atrioventricularknoten und *Hiss*sches Bündel; im Falle des Pferdes: 4,13 und 3,46 für linke bzw. rechte Herzkammer, 2,71 und 2,44 für linkes bzw. rechtes Atrium, 2,87 für das dazwischenliegende Septum, 1,42 für Atrioventricularknoten und *Hiss*sches Bündel, 1,10 für den Sinusknoten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Darnell, J. E. u. *L. Levingtow* (Lab. of Cell Biol., Natl. Inst. of Allergy and Infect. Diseases, Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Polio-Virus-Protein: Quelle der Aminosäuren und Zeitverlauf der Synthese.** (J. Biol. Chem. **235**, 74–77, 1960.)

Es wird gezeigt, daß die für die Synthese des Polio-Virus in infizierten HyLa-Zellen aus dem intrazellulären Pool für freie Aminosäuren stammen. Die Synthese des Polio-Virus-Proteins, das in die Virusteilchen eingebaut wird, beginnt zum selben Zeitpunkt wie die intrazelluläre Reifung, verläuft jedoch mit größerer Geschwindigkeit. Proteinsynthese und Proteinumsatz werden in infizierten Zellen zwei Stunden nach der Infektion inhibiert, was sich aus der Unterdrückung der Fähigkeit zum Einbau markierter Aminosäuren ergibt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hirsch, H. M. (Div. of Cancer Biol., Dept. of Physiol., Med. School, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Der Einfluß von Strahlenschutzmitteln und Geweben auf die strahleninduzierte Oxydation von Dopa zu Melanin.** (Radiation Res. **5**, 9–24, 1956.)

Die als Folge der Einwirkung von UV-Licht oder ionisierender Strahlung auf Dopa (= Dihydroxy-phenyl-alanin) eintretende Bildung von Melanin wurde als Modellsystem zur Prüfung der Wirksamkeit von Radioprotektoren (Vitamin C, Cystein, Phenylthioharnstoff, BAL, Na-Thioglykolat, KCN, Versene, Albumin) benützt. Außer dem Protein waren diese zur Inhibierung der strahleninduzierten Oxydation in der Lage, wie auch der Autoxydation des Dopa zu Melanin. Durch eine die Autoxydation stark inhibierende Komponente in Gewebeextrakten konnte jedoch nicht gleichzeitig auch die strahleninduzierte Reaktion inhibiert werden, was vermuten läßt, daß sie durch Komplexbindung von die Autoxydation katalysierenden Schwermetallspuren wirkt. Die Wirkung der geprüften Radioprotektoren kann demnach nicht in gleicher Weise erfolgen, auch wenn die Mehrzahl von ihnen zu den Komplexbildnern gehört. Der Autoxydationsinhibitor des Gewebes wird durch Röntgenstrahlen und durch UV-Licht zerstört, was schneller bei Gegenwart eines oxydierbaren Substrats erfolgt als in Puffer allein. H_2O_2 erwies sich als unfähig zur Oxydation von Dopa, weshalb die Oxydation durch H_2O_2 nicht die Ursache für die durch Röntgenstrahlen ausgelöste Melaninbildung aus Dopa sein kann. Diskutiert werden die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der bisher behaupteten mutagenen Wirkung des H_2O_2 und der als Strahlenfolge bekannten Melaninbildung in der Haut.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lajtha, L. G., R. Oliver, T. Kumatori u. *F. Ellis* (Radiobiol. Lab., Dept. of Radiotherapy, Oxford, Großbritannien). **Mechanismus des Strahleneinflusses auf die Synthese der Desoxyribonucleinsäure.** (Radiation Res. **8**, 1–16, 1958.)

An „in vitro"-Kulturen von Knochenmarkzellen ließ sich durch Verfolgung des Einbaues von ^{14}C-Formiat zeigen, daß durch Röntgenbestrahlung mit großen Dosen (> 500 rad) die Synthese der Desoxyribonucleinsäure inhibiert wird, dagegen nicht durch Dosen < 300 rad, wenn der Syntheseprozeß vor dem Strahleninsult bereits ausgelöst war. Befanden sich jedoch die Zellen bei der Bestrahlung noch im Zustande vor der Desoxyribonucleinsäure-Synthese, so wurde durch solch geringe Dosen die Anzahl der Zellen, in denen anschließend noch die Synthese eintreten konnte, um 40–50% reduziert, doch blieb die Geschwindigkeit der Synthese davon unbeeinflußt. Diesen Effekt deutet man, abgesehen von der Möglichkeit der Existenz zweier verschieden strahlenempfindlichen Zellarten, durch die Annahme der Verzögerung der Vorsyntheseperiode auf die doppelte Zeit. Man vermutet, daß in den Zellen ein mit der Desoxyribonucleinsäuresynthese kombinierter, jedoch nicht identischer Prozeß unbekannter Art abläuft, der strahlenempfindlicher als die Desoxyribonucleinsäuresynthese ist. Nach den experimentellen Beobachtungen erscheint es als gesichert, daß die synthetische und die vorsynthetische Periode von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen beherrscht werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levintow, L. u. *J. E. Darnell* (Lab. of Cell. Biol., Natl., Inst. of Allergy and Infectious Diseases, Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Vereinfachtes Verfahren zur Reinigung großer Mengen des Polio-Virus: Charakterisierung und Aminosäuren-Analyse des Polio-Virus-Typus 1.** (J. Biol. Chem. **235**, 70–73, 1960.)

Ein Verfahren zur Reinigung von Typus I des Polio-Virus wird beschrieben; dieses ermöglicht bequem die Isolierung von 2 bis 3 mg des gereinigten Virus aus einer Suspension von infizierten Kulturen des S 3-Stammes von HeLa-Zellen. Die Ergebnisse chemischer, physikalischer und immunologischer Untersuchungen über die Reinheit des Viruspräparates werden aufgeführt, ebenso die Aminosäurenanalyse des Virusproteins.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Malmström, B. G., R. Mosbach u. *T. Vänngård* (Insts. of Biochem. and Physics, Univ., Uppsala, Schweden). **Eine Elektronenspin-Resonanz-Untersuchung des Zustandes von Kupfer in Pilz-Laccase.** (Nature **183**, 321–322, 1959.)

Durch Messung der Elektronenspin-Resonanz in ~ 2%igen gefrorenen Lösungen des Kupfer-Proteinenzyms Laccase (aus Polyporus versicolor) bei 100° K ließ sich nachweisen, daß dieses zweiwertiges Kupfer enthält; Wertigkeitsübergang nach Cu(I) erfolgt bei der Oxydation des Substrats. Das im Rohzustande durch Pigmentverunreinigung mit Absorptionsmaximum bei 405 mμ grüne Kupfer-Proteinenzym Laccase läßt sich nach unveröffentlichten Untersuchungen von *R. Mosbach* durch Chromatographie an *Dowex* 2 oder Calciumphosphat in das in reinem Zustande tiefblaue (Absorptionsmaximum bei 615 mμ) Enzym überführen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maurer, H.-J. (Strahleninstitut, Univ.-Frauenklinik, Erlangen). **Beitrag zur biologischen und biochemischen Wirkung ionisierender Strahlungen. 1. Grundzüge der Chemie ionisierender Strahlungen.** (Strahlentherapie **106**, 491–504, 1958.)

Übersicht über die Ergebnisse der vorliegenden strahlenchemischen Untersuchungen über die Primärwirkung ionisierender Strahlungen, getrennt nach Beobachtungen in vivo und in vitro. Hierbei stehen die Veränderungen im Vordergrund, die ionisierende Strahlen in Wasser und wäßrigen Lösungen hervorrufen. Weiter werden die Beobachtungen über strahlenchemische Veränderungen biologisch wichtiger Substanzen mitgeteilt, außerdem wird kurz auf die Bedeutung der Treffertheorie in der heutigen Strahlenbiologie und auf die Anwendung der Strahlenchemie auf biologische Veränderungen als Strahlenfolgen eingegangen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maurer, H.-J. (Strahleninst. d. Univ.-Frauenklinik Erlangen). **Beitrag zur biologischen und biochemischen Wirkung ionisierender Strahlungen. 2. Zur Frage der Reaktion des Organismus bei Röntgenbestrahlung.** (Strahlentherapie **107**, 42–77, 1958.)

Nach den Ergebnissen von Untersuchungen an Tieren (Kaninchenböcken) und Menschen, die durch Bestimmung u. a. von Adenosintriphosphorsäure (ATP) in Blut und Plasma, der Elektrolyte, des Blutzuckers, der Ausscheidung von 17-Ketosteroiden und Kortikosteroiden nach der Einwirkung von Röntgenstrahlen erzielt wurden, ergab sich, daß auch durch therapeutische Röntgentiefenbestrahlungen im Organismus Veränderungen hervorgerufen werden können, die in Art und Verlauf den Reaktionen entsprechen, die nach Verabreichung des unspezifischen Reizstoffes Pyrifer zu beobachten waren. Es wird deshalb geschlossen, daß die Einwirkung von ionisierenden Strahlen auf den Organismus einen unspezifischen Reiz im Sinne eines „stressor" ausübt, in der Weise, daß als Folge der lokal ablaufenden strahlenindizierten Reaktionen sekundäre (endogene) Reizstoffe entstehen, die die beobachtbaren Reaktionen verursachen. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus im einzelnen gelang bisher nicht. Durch Injektionen von ATP vor der Bestrahlung konnte keine Schutzfunktion erreicht werden, vielmehr sprechen die experimentellen Beobachtungen dafür, daß ATP allein schon ein „stressor" ist, der u. U. bei einem zweiten Reiz noch verstärkend wirken kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nomura, M. u. *J. D. Watson* (Biol. Labs., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Ribonucleoprotein-Teilchen innerhalb von mit Chloromycetin inhibiertem Escherichia coli.** (J. Molecular Biol. **1**, 204–217, 1959.)

Zellfreie Extrakte von *Escherichia coli*-Zellen, die Chloromycetin ausgesetzt waren, wurden in der analytischen Ultrazentrifuge untersucht und mit Kontroll-Zellextrakten verglichen. In den mit Chloromycetin behandelten Zellen wurde eine neue starke Fraktion (15 S) beobachtet. Diese ist stark empfindlich gegenüber Ribonuclease, enthält 75% Ribonucleinsäure und 25% Protein, ferner zeigt sie bei der freien Elektrophorese eine stärkere negative Ladung als die normalen Ribonucleinsäure-Teilchen von *Escherichia coli*. 70% der Gesamtmenge der in den mit Chloromycetin behandelten Zellen vorliegenden Ribonucleinsäure kann in der 15 S-Form vorliegen. Isotopenindizierung durch ^{32}P zeigte, daß etwa 75% der Ribonucleinsäure der 15 S-Komponente solchen Phosphor enthält, der erst nach Zusatz von Chloromycetin assimiliert wurde. Die restlichen 25% des 15 S-Phosphors sind in den Bakterien bereits vor dem Zusatz von Chloromycetin enthalten und stammen damit aus den normalen Ribonucleoprotein-Teilchen, von denen die meisten bei dem anschließenden Zusatz von Chloromycetin gespalten werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ruyssen, R. (–). **Über Heilmittel gegen Krebs.** (Med. Vlaamsche chem. Vereen. **20**, 99–101, 1958.)

In einer Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Chemotherapie des Krebses wird besonders auf die Inhibierung von durch Transplantation erzeugten Ascites-Tumoren bei Mäusen durch Einspritzung von Na-Polyäthylensulfonat (Mol.-Gew. 15000 bis 35000) und anderen Polyelektrolyten als neuer Gruppe von antineoplastischen Stoffen geringer Toxität hingewiesen (*Regelson* u. *Holland*, Nature **181**, 46, 1958). Als weitere wesentliche Fortschritte werden die Versuche von *Weisberger* u. *Pensky* (Science **126**, 112, 1957) mit Extrakten aus den Knollen von Allium sativum, die als wirksame Substanz Allicin, einen Allylester der Allylthiosulfinsäure, enthalten, das SH-Enzyme und damit die Zellteilung zu inhibieren vermag, ferner die von diesen Autoren auch mit Thiosulfinsäure-äthylester gegenüber Sarcon-180-Ascites-Tumor erzielten deutlichen Erfolge betrachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scheler, W. (Arb.-Ber. Pharmakologie, Inst. für Med. u. Biol. der Dt. Akad. der Wissensch., Berlin-Buch). **Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Chlorocruorins von Spirographis Spallanzani.** (Acta biol. med. german. **1**, 280–292, 1958.)

Die Lichtabsorption der beiden Oxydationsstufen des grünen Blutfarbstoffes der Meerwürmer, des Ferro- und des Ferrichlorocruorin („sauer" und „alkalisch") sowie ihrer Liganden-Komplexe (Ferrochlorocruorin-O_2, Ferrochlorocruorin-CO, Ferrochlorocruorin-NO, Ferrochlorocruorin-CN, Ferrochlorocruorin-Imidazol, Ferrochlorocruorin-HS, Ferrichlorocruorin-F, Ferrichlorocruorin-CH_3COO, Ferrichlorocruorin-HCOO, Ferrichlorocruorin-C_2H_5COO, Ferrichlorocruorin-OCN, Ferrichlorocruorin-N_3, Ferrichlorocruorin-NO_2, Ferrichlorocruorin-SCN, Ferrichlorocruorin-CN, Ferrichlorocruorin-HS, Ferrichlorocruorin-Imidazol) wurde zwischen ca. 400 und ca. 700 mμ gemessen, ferner die Gleichgewichtskonstanten der angegebenen Ferrichlorocruorin-Komplexe und der p_H-Einfluß auf die Gleichgewichte ermittelt. Dabei zeigte es sich, daß Ferrichlorocruorin zwischen p_H ca. 5,3 und ca. 11,0 stabil ist. Bei $p_H < 5{,}3$ setzt die Säuredenaturierung des Proteins ein, bei $p_H > 11$ die Alkalidenaturierung. Zwischen $p_H = 6{,}5$ und 7,5 liegt Ferrichlorocruorin als „saure" Form vor, der Übergang in die „alkalische" Form erfolgt in zwei Stufen, die bei $p_H = 7{,}5$–$9{,}5$ und $p_H = 9{,}5$ bis 11,0 liegen. Die Hauptionisation des Ferrichlorocruorins wurde auf die Dissoziation des koordinativ an das Fe gebundenen Wassers bezogen. Man fand, daß sich die Unterschiede in der Porphyrinstruktur der prosthetischen Gruppe zwischen Ferrichlorocruorin und Methämoglobin lediglich in der Lichtabsorption auswirken, dagegen nicht auf die Eigenschaften des Fe^{3+}, wie z. B. das Komplexbildungsvermögen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schubert, G., G. Bettendorf, H. A. Künkel, H. Maaß u. *G. H. Rathgen* (Univ.-Frauenklinik, Hamburg-Eppendorf). **Untersuchungen zum Einfluß von Röntgenstrahlen auf den ^{14}C-Alanin-Einbau in die Proteine von Leberhomogenaten und Tumorzellen.** (Strahlentherapie **106**, 483–490, 1958.)

Zur Untersuchung des Einflusses von Röntgenstrahlen auf die Proteinsynthese wurde der Einbau von mit ^{14}C markiertem Alanin an Leberhomogenaten und *Yoshida*-Ascites-Tumorzellen nach einer „in vitro"-Röntgenbestrahlung verfolgt. Im Falle der Bestrahlung der Leberhomogenate mit 5 kr war keine sichere Beeinflussung am Einbau des radioaktiv markierten Alanins in das Protein (Trichloressigsäure-Fällung) festzustellen. Bei den unter anaeroben Bedingungen durchgeführten Versuchen mit *Yoshida*-Ascites-Tumorzellen war bei Bestrahlung mit 5 kr ebenfalls keine Hemmung des „in vitro"-Einbaues des Alanins zu beobachten, dagegen bewirkte eine Strahlendosis von 25 kr eine intensive anfängliche Abnahme der ^{14}C-Aktivität in den Proteinen (Fällung mit Perchlorsäure) der Tumorzellen, Diese Hemmung der Proteinsynthese war jedoch reversibel, falls die Zellen außer mit Alanin auch mit Glucose inkubiert waren. Es wird deshalb angenommen, daß der beobachtete Strahleneffekt eine Folge der Glykolysehemmung und des damit verbundenen Mangels an energiereichem Phosphat sei. Eine direkte Beeinflussung der an der Proteinsynthese beteiligten Systeme tritt zwar vermutlich ein (ohne Glucose wurde kein Alanin eingebaut, bei späterem Glucosezusatz setzte der Einbau nur ziemlich schwach ein), doch kann diese Schädigung offensichtlich bei Anwesenheit einer genügenden Menge eines energieliefernden Substrats kompensiert werden, bevor sie manifest wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sinsheimer, R. L. (Div. of Biol., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Ist die Nucleinsäuren-Information in einem Zwei-Symbol-Code enthalten?** (J. Molecular Biol. **1**., 218–220, 1959.)

Wegen des Unterschiedes im Verhältnis zwischen Adenin und Guanin in den Desoxyribonucleinsäuren von verschiedenen Mikroorganismen wird vermutet, daß die genetische Information in Desoxyribonucleinsäure durch einen Zwei-Symbol-Code erfolgt. Im einzelnen wird angenommen, daß der Code aus einer Folge von 6-Amino- oder 6-Keto-Gruppen besteht und somit Adenin Cytosin äquivalent ist und Guanin Thymin (oder in Ribonucleinsäure gegenüber Uracil). Durch diese Hypothese findet auch die Beinahe-Äquivalenz der 6-Amino- und 6-Keto-Nucleotide in der Gesamt-Ribonucleinsäure der verschiedenen Organismen eine befriedigende Erklärung.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwartz, D. (Biol. Div., Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). **Bauprinzipien in den Aminosäurenfolgen der Corticotropine.** (Nature **183**, 464–465, 1959.)

Die Aminosäurenfolge der adrenocorticotropen Hormone von Schwein und Schaf zeigen analogen Aufbau in den sauren und basischen Bezirken, obwohl diese in der Hauptsache von verschiedenen Aminosäuren besetzt sind. Dies wird deutlich, wenn die Aminosäurensequenz der sauren Seite (Positionen 24–35) direkt unter die der basischen Seite (Positionen 12–23) gesetzt wird. Man findet, daß Prolin in den Positionen 12 und 24, Glycin bei 14 und 26 auftritt, während sich aromatische Aminosäuren bei 23 und 35 finden, bei 19 und 31 jedoch keine Übereinstimmung zu beobachten ist. Die sauren Aminosäuren der sauren Seite nehmen die entsprechenden Positionen ein wie die basischen Aminosäuren der basischen Seite, obwohl keine Verwandtschaft zwischen diesen besteht (Glutamin- und Asparaginsäure gegenüber Lysin und Arginin). Aus diesem Befund wird auf eine Duplizierung der Informationsschablone geschlossen, wodurch die Spezifität bedingt wird. Man sieht darin eine Stütze für die Annahme von 2 Steuerstellen bei der Biosynthese der Proteine: eine regelt den Bautypus, die andere entscheidet darüber, welche Aminosäuren in das Gerüst eingebaut werden. Man sieht dabei das Gerüst als stärker entscheidend für die Spezifität eines Proteins an als die Art der individuellen Aminosäure.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Smaller, B. u. *E. C. Avery* (Chem. Div., Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill., USA). **Strahlenschutz und freie Radikale.** (Nature **183**, 539–540, 1959.)

Suspensionen von Hefe (Saccharomyces cerevisiae) in reinem D_2O, sowie in Lösungen von β-Mercaptoäthylamin (Konzentrationen: 0,05, 0,5, 2,5, 5 und 10%) in D_2O wurden eingefroren und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs der Einwirkung von γ-Strahlen aus einer ^{60}Co-Quelle ausgesetzt. Messungen der paramagnetischen Resonanz der bestrahlten Proben bei 77° K ließen erkennen: 1. Durch die Gegenwart von β-Mercaptoäthylamin wird die Bildung freier Radikale in bestrahlter Hefe inhibiert. 2. 30 sec für Zusatz von β-Mercaptoäthylamin und Einfrieren der Hefelösungen genügen bereits, um den Schutzeffekt auszulösen. 3. β-Mercaptoäthylamin ist ohne Einfluß auf die Anzahl der im D_2O der Suspensionen gebildeten Radikale. 4. Die bei 125° K instabil werdenden Radikale des D_2O reagieren weder mit den Radikalen der Hefe noch denen des β-Mercaptoäthylamins. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß der Schutzeffekt des β-Mercaptoäthylamins weniger auf Inaktivierung der Bestrahlungsprodukte des Wassers zurückzuführen ist als vielmehr auf seine direkte Wirkung auf strahlenempfindliche Bestandteile der Hefe, z. B. die Proteine der Zelle.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Spiers, F. W. (Dept. of Med. Physics, The General Infirmary, Univ. of Leeds, Großbritannien). **Zunahme der „Hintergrund"-γ-Strahlung und ihre Beziehung zum ^{131}J-Gehalt der Milch.** (Nature **183**, 517–519, 1959.)

Mittels einer tragbaren Hochdruck-Ionisierungskammer wurde die γ-Strahlendosis in einem Haus und auf einer Wiese innerhalb eines infolge eines Reaktorunfalles radioaktiv (durch ^{131}J, ^{132}J, ^{132}Te und andere Isotope) verseuchten Gebietes im Verlaufe mehrerer Monate verfolgt und zum ^{131}J-Gehalt von Milch aus dem gleichen Katastrophengebiet in Beziehung gesetzt. Hierbei ergaben sich praktisch die Quotienten zwischen Verseuchungsgrad des Gebietes und Radioaktivität der Milch, wie sie an anderer Stelle bereits von *Chamberlain* (A. E. R. E. Report HP/R 2606, 1958) bei wesentlich stärkerer Verseuchung festgestellt wurden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vallee, B. L., J. A. Rupley, T. L. Coombs u. *H. Neurath* (Biophysics Res. Lab. of the Dept. of Med., Harvard Med. School, Boston, Mass., USA.) u. Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle,

Wash., USA). **Die Rolle des Zinks in Carboxypeptidase.** (J. Biol. Chem. **235**, 64–69, 1960.)

Aus Rinderpankreas isolierte Carboxypeptidase enthält ein Zinkatom je Proteinmolekel. Das Metall läßt sich durch Dialyse gegen Puffer entfernen, deren p_H-Wert unterhalb 5,5 liegt, ebenso durch Dialyse gegen einen Puffer, der 1,10-Phenanthrolin enthält, bei neutralem p_H-Wert. In jedem Fall läuft der Verlust der enzymatischen Aktivität proportional demjenigen an Metall. Metallfreie Carboxypeptidase läßt sich kristallin gewinnen. Durch Dialyse gegen Zinkionen-haltige Puffer lassen sich Zinkgehalt und ursprüngliche enzymatische Aktivität zurückgewinnen. In gleicher Weise kann das metallfreie Enzym jedoch auch durch bestimmte Ionen der ersten Übergangsperiode, z. B. Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} und Mn^{2+} aktiviert werden. Somit nimmt Carboxypeptidase eine Mittelposition in einem hypothetischen Spektrum ein, das die Stärke der Assoziation zwischen Metall und Protein wiedergeben würde. In diesem Spektrum würden die Metallo-Enzyme die „starke" und die Metall-Enzym-Komplexe die „schwache" Grenze bilden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wittmer, G. (Lab. di Genetica, Ist. Scient. Sperimentale per i Tabacchi, Roma, Italien). **Vorläufige Beobachtungen über die cytologische Aktivität der aus den Samen von N. Tabaccum und N. rustica extrahierten Öle.** (Tabacco **62**, 384–405, 1958.)

Zur Prüfung einer eventuellen Mutationswirkung in frischen und gealterten Tabaksamen wurden aus N. Tabaccum und N. rustica extrahierte Öle dem cytologischen Standardtest mit Allium cepa in wäßriger, mit einem Kondensationsprodukt aus Äthylenglykol und Ölsäure stabilisierter Emulsion unterworfen. Es zeigte sich, daß die untersuchten Öle physiologisch stark aktiv (bis zu tödlich) gegenüber Chromosomen waren, wobei sich ihre Giftigkeit als von Alter (Öl aus frischen Samen tötete die Wurzeln rascher ab) und Herkunft (Öl aus N. rustica wirkt stärker als das aus N. tabaccum), sowie der angewandten Extraktionsmethode (kalt-extrahiertes Öl ist stärker toxisch) und der Einwirkungszeit abhängig erwies. Mutagene Wirkung in geringem Umfange wurde jedoch nur mit Öl aus gealterten Samen von N. rustica beobachtet. Es wird vermutet, daß sich auch die Wurzelspitzen ebenfalls für die Durchführung des cytologischen Testes bei fettlöslichen Substanzen eignen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Wheeler, D. J., P. W. Darby u. *C. Kemball* (The Queen's Univ., Belfast, North Ireland, Großbritannien). **Die Desorption von Alkoholen von Metalloxyden. 1. Äthanol und Propan-2-ol.** (J. Chem. Soc. **1960**, 332–340.)

Äthanol und Propan-2-ol wurden an CuO (10,6), NiO (0,6), ZnO (4,0), α-Al_2O_3 (0,6), η-Al_2O_3, Anatas (5,8) und Rutil (4,0) bei Raumtemperatur adsorbiert (Zahlen in Klammern bedeuten Mittelwerte der spezifischen Oberfläche des einzelnen Oxyds), und anschließend bestimmte man gaschromatographisch die in verschiedenen Temperaturbereichen (zwischen Raumtemperatur und 405° in 50°-Intervallen) desorbierten Produkte. Letztere waren verschieden je nach Art des verwendeten Adsorbens und der Desorptionstemperatur, auch waren die Ausbeuten sehr unterschiedlich. Die Werte (in Klammern neben den einzelnen Oxyden angegeben) für die niedrigste Temperatur, bei der Zersetzung zu beobachten war, und die höchste, bei der noch unzersetzter Alkohol mit desorbiert wurde, betrugen im Falle des Äthanol: CuO (17°, 128°), NiO (19°, 216°), ZnO (42°, 102°), α-Al_2O_3 (65°, 300°), η-Al_2O_3 (48°, 205°), Anatas (103°, 300°), Rutil (98°, 305°); im Falle des Propan-2-ol: CuO (19°, 95°), NiO (23°, 169°), ZnO (21°, 92°), α-Al_2O_3 (20°, 220°), Anatas (51°, 198°), Rutil (52°, 148°). Als Zersetzungsprodukte (neben Wasser und CO_2) des adsorbierten Äthanols wurden beobachtet: CuO (C_4-Kohlenwasserstoffe), NiO (C_3-Kohlenwasserstoffe), ZnO (C_2H_4, H_2, CH_4, CO, C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe), α-Al_2O_3 (H_2, CH_4, Gemisch aus C_3-C_4-Kohlenwasserstoffen), η-Al_2O_3 C_2H_4, $(C_2H_5)_2O$, H_2, CH_4), Anatas (C_2H_4, H_2, $CH_3 \cdot CHO$, C_4-Kohlenwasserstoffe), Rutil (H_2, CH_3CHO, C_4-Kohlenwasserstoffe); für adsorbiertes Propan-2-ol (außer H_2O, CO_2 und $(CH_3)_2CO$): CuO (–), NiO (C_3H_6, (iso-$C_3H_7)_2O$, C_4-Kohlenwasserstoffe), ZnO (C_3H_6, (iso-$C_3H_7)_2O$, H_2, CH_4, C_4-Kohlenwasserstoffe), α-Al_2O_3 (C_3H_6, H_2, C_2-Kohlenwasserstoffe), Anatas (C_3H_6), Rutil (H_2). An CuO und NiO war die Zersetzung der Alkohole mit partieller Reduktion der Oxyde verbunden, was auch dem Ergebnis thermodynamischer Berechnungen entsprach. Nur bei NiO und ZnO traten solche Desorptionsprodukte auf, die ein C-Atom mehr als der adsorbierte Alkohol enthielten. Bei analogen Versuchen mit Acetaldehyd an ZnO fanden sich bereits bei 18° H_2O und $(CH_3)_2CO$ als Zersetzungsprodukte in geringen Mengen, bei 85° dazu auch H_2. Über 140° wurden ausschließlich Zersetzungsprodukte desorbiert (H_2O, $(CH_3)_2$ CO, H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, 1-C_4H_8, n-C_4H_{10} und C_3-Kohlenwasserstoffe).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reich, I. (Lever Brothers Res. Center, Edgewater, N. J., USA). **Die Berechnung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten aus der Dichte und dem Dampfdruck.** (J. Colloid Sci. **14**, 562–564, 1959).

Eine Gleichung wurde abgeleitet, die es gestattet, die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten aus deren Dichte, Dampfdruck und Molekulargewicht zu berechnen. Die Gleichung lautet:

$$\gamma = \frac{0{,}567\ T\ [4{,}795 + \log\ (TD/PM)]}{(M/D)^{2/3}}$$

wobei T die absolute Temperatur, D die Dichte in g/cm³, P den Druck in mm Hg und M das Molekulargewicht bezeichnen. Die Berechnungen für ungefähr 30 Flüssigkeiten wurden in Tabellen zusammengestellt und eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Oberflächenspannungen bei niedrigen Dampfdrucken gefunden. Die Abweichungen werden beträchtlich bei Temperaturen, bei denen sich die Dampfdrucke dem Normaldruck von 1 atm. nähern.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Schwartz, A. M. und *F. W. Minor* (Harris Res. Labs, Inc., Washington, D. C., USA). **Über eine vereinfachte thermodynamische Auffassung der Kapillarität. 1. Mitt.: Die Anwendung auf das Fließen in kapillaren Kanälen.** (J. Colloid Sci. **14**, 572–583, 1959.)

Eine thermodynamische Behandlung der Kapillarität für Systeme, die eine komplizierte Geometrie der festen Oberfläche besitzen, wurde entwickelt. Diese besteht in der Berechnung der Energieänderungen, die während der Kapillarbewegungen stattfinden, und ist besonders auf Textilgewebe anwendbar, wo das Fließen fast ausschließlich von der Kapillarkraft abhängig ist und sehr wenig von der Schwerkraft beeinflußt wird. Die grundlegende Gleichung für die kapillare Treibkraft (die freie Energie, F) wird durch

$$F = A_{LA}\,\gamma_{LA} + A_{SL}\,(\gamma_{SL} - \gamma_{SA}) + K$$

ausgedrückt, wobei A_{LA} die Oberfläche zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase und A_{SL} die Fläche zwischen der flüssigen und der festen Phasengrenze bedeutet. γ_{LA}, γ_{SL} und γ_{SA} bezeichnen die Oberflächenspannungen für die Phasengrenzen flüssig/gasförmig, fest/flüssig und fest/gasförmig. Mit Hilfe dieser Gleichung werden die Probleme der Richtung der Kapillarbewegung, die Größe der Treibkraft und des Druckes, die Benetzung der zylindrischen Stäbchen, die Kapillarbewegungen zwischen zwei parallelen Platten und im Gewebe behandelt und diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Schwartz, A. M. und *F. W. Minor* (Harris Res. Labs., Washington, D. C., USA). **Über eine vereinfachte thermodynamische Auffassung der Kapillarität. 2. Mitt. Anwendungen auf die Randwinkel- und Benetzungsausbreitungs-Phänomene.** (J. Colloid Sci. **14**, 584–597, 1959.)

Die Hauptgleichung, die in der vorausgegangenen Arbeit entwickelt wurde, wurde auf die Behandlung der Randwinkelphänomene angewandt, mit besonderer Rücksicht auf die Geometrie des beobachteten Systems. Verschiedene Fälle wurden bearbeitet, z. B.: der Tropfen an der flachen oder kugelförmigen Oberfläche, der Tropfen am halbkugelförmigen Ende eines zylindrischen Stabes, und schließlich der Tropfen in einem zylindrischen und um ein zylindrisches Rohr. Genaue Anweisungen für die Berechnung der Gleichgewichtsgrößen in einem bestimmten System werden angegeben. Ferner wird der Einfluß der Oberflächen-Rauheit auf den Randwinkel im Lichte der aufgestellten Theorie diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Folman, M. u. *D. I. C. Yates* (Dept. of Coll. Sci., Cambridge, Großbritannien). **Infrarot-Untersuchungen an physikalisch adsorbierten polaren Molekülen und an der Oberfläche von Silica-Adsorbentien, welche Hydroxylgruppen enthalten.** (J. Physic. Chem. **63**, 183–187, 1959.)

Es werden weitere quantitative Ergebnisse über Infrarot-Untersuchungen an physikalisch adsorbierten und an durch Wasserstoff-Bindungen adsorbierten Molekülen mitgeteilt. Die Änderung der Frequenz ($\Delta\nu$) der OH-Absorptionsbande, die durch diese Wasserstoff-Bindung bedingt ist, wurde an Ammoniak und Aceton für verschiedene Temperaturen gemessen. $\Delta\nu$ nimmt mit steigender Temperatur ab. Es werden Werte für die Halbwertsbreite ($\nu_{1/2}$) der Adsorptionsbanden der gestörten OH-Gruppen angegeben, $\nu_{1/2}$ nimmt mit zunehmender Adsorptionstemperatur zu. Die Maximalextinktion der Bande für die gestörte OH-Gruppe nimmt linear mit der Bedeckung zu.

Bei Desorption findet eine Änderung des Kurvenverlaufs (Hysteresis) der Extinktionswerte statt, welche auf Änderungen in der Verteilung der adsorbierten Moleküle auf verschiedene Adsorptionsstellen beruht. Extinktionen wurden für einige der CH- und der NH-Schwingungen der adsorbierten Moleküle berechnet.

Wird die Bedeckung geändert, so ändert sich die Maximumsextinktion dieser Banden nicht linear. Dieser Effekt rührt von der Änderung des scheinbaren Extinktionskoeffizienten (E_a) mit der Bedeckung her. Bei Ammoniak nimmt dieser E_a-Wert mit zunehmender Bedeckung ab, jedoch bei Methylchlorid und Aceton findet eine Zunahme des E_a-Wertes statt. Eine mögliche Erklärung dieser Änderungen wird vorgeschlagen.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

v. Engelhardt, W. und *P. J. Sell* (Mineral. Inst. d. Univ. Tübingen). **Grenzflächenenergie und spezifische Adsorption von Kristallflächen.** (Naturwiss. **47**, 105, 1960.)

Wegen der Bedeutung der Beeinflussung der Grenzflächenenergien durch flächenspezifische Adsorption für die kristallinischen Wachstumsformen ist die hier gezeigte Möglichkeit der Messung der Unterschiede der Grenzflächenenergien verschiedener Flächen eines Kristalls bemerkenswert. Dabei können Rhombendodekaeder- und Oktaederfläche gegen Aminlösung, Würfelfläche gegen wäßrige Lösung die höhere Grenzflächenenergie aufweisen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Bonnelycke, B. E. und *W. B. Dandliker* (Dept. of Biochem. Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Die Lichtstreuung des kolloiden Siliciumdioxyds.** (J. Collod Sci. **14**, 567–571, 1959.)

Kolloide Siliciumdioxyd-Suspensionen (Ludox) werden sehr oft zur Eichung der Lichtstreuungsinstrumente gebraucht. Um zu beweisen, daß Ludox selbst nicht absorbiert (bei Wellenlängen, die gewöhnlich für Lichtstreuungsmessungen angewandt werden), wurde die Beziehung zwischen den Lichtstreuungsintensitäten und Trübungen für Ludox-Suspensionen mit verschiedenen Brechungsindices bestimmt. Der Brechungsindex wurde durch Zusatz von Glyzerin verändert. Die Lichtstreuungsmessungen wurden in einem *Brice-Halwer*-Instrument und die Trübungsmessungen in einem selbstgebauten Spektrophotometer mit einer 50 cm langen Küvette durchgeführt. Eine lineare Beziehung zwischen dem Trübungs- und Lichtstreuungsüberschuß wurde aufgefunden. Die Gerade endet im Ausgangspunkt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Forgacs, O. L. und *S. G. Mason* (Dept. of Chem., McGill Univ., Montreal, Canada). **Teilchenbewegungen in gescherten Suspensionen. 9. Mitt.: Spin und Deformation fadenartiger Teilchen.** (J. Colloid Sci. **14**, 457–472, 1959.)

Eine Theorie der Deformation der zylindrischen Teilchen, die in einem Geschwindigkeitsgradienten rotieren, wurde entwickelt. Die Gleichungen zur Berechnung des kritischen Wertes des Produktes „Gradient × Viskosität", bei dem die durch das Scheren verursachte axiale Kompression die Teilchen zum Biegen bringt, wurden aufgestellt. Zur Prüfung der Theorie wurden Experimente mit den in Maissirup oder Rizinusöl gespannten Fäden von Viskose (Durchmesser = 3,5 μ), Nylon (12,2 μ) und

Dacron (7,8 μ) durchgeführt. Zwei früher beschriebene *Couette*-Instrumente (J. Colloid Sci. **6**, 354, 1951 und **12**, 243, 1957) wurden verwendet und die Änderungen mit einem Mikroskop, entweder entlang der y- oder der z-Achse, beobachtet. Der *Young*sche Elastizitätsmodul wurde mittels eines *Instron Modell TT-B*-Instrumentes bestimmt. Die experimentellen Daten stimmten mit den theoretischen Berechnungen ziemlich gut überein. Einige Beobachtungen der Teilchendeformation im Gebiete oberhalb des kritischen Beugungsgradienten werden auch angeführt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Forgacs, O. L. und *S. G. Mason* (Dept. of Chem., McGill Univ., Montreal, Canada). **Teilchenbewegungen in gescherten Suspensionen. 10. Mitt.: Rotationsbahnen von biegsamen, fadenartigen Teilchen.** (J. Colloid Sci. **14**, 473–491, 1959.)

Das Benehmen der biegsamen, fadenartigen Teilchen in Suspensionen wurde unter dem Einfluß des Geschwindigkeitsgradienten untersucht. Außer von Viskose und Dacron, die in der vorangehenden Arbeit untersucht worden waren, wurden noch Tannenfäden aus einer Sulfitpulpe (1,6 mm lang) und ein kontinuierter Elastomerfaden elliptischen Querschnittes mit langer Achse von 12 μ untersucht. Der letztere wurde mit einer Rasierklinge in Teilchen von 1 bis 20 mm Länge geschnitten. Als Suspensionsmedium wurden wieder Maissirup und Rizinusöl verwendet. Für einen bestimmten Wert des Produktes „Schergeschwindigkeit × Viskosität des Mediums" gibt es eine kritische Länge, bei welcher sich die Teilchen in der Suspension während der Rotation, die durch den Druck des Scherfeldes hervorgerufen ist, biegen lassen. Mit der Vergrößerung der Teilchenlänge über die kritische Länge hinaus werden die Deformationen größer, bis sie endlich in der Bildung von Schlingen und Schnecken resultieren. Die Rotationsperioden der permanent deformierten Teilchen sind viel kürzer als die der gestreckten Teilchen. Weiterhin wächst das Produkt „Rotationsperiode × Geschwindigkeitsgradient", das für starre Kugeln, Ellipsoide und Stäbchen konstant ist, bei biegsamen Teilchen proportional dem Ausmaß der Deformation, die durch das Scheren verursacht worden ist.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Matijević, E., D. Broadhurst und *M. Kerker* (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y., USA). **Die Koagulationseffekte der hochgeladenen Gegenionen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1552–1557, 1959.)

Der Koagulationseinfluß verschiedener hochwertiger Heteropolyionen auf positive und sechswertiger Hexol-Ionen auf negative Silberhalogenid-Sole *in statu nascendi* wurde bestimmt. Die Koagulationswerte für mehrwertige Ionen wurden mit den schon früher bekannten Werten für Gegenionen niedrigerer Valenz verglichen und dann zur Prüfung der Gültigkeit der Ausdrücke, die für die *Schulze-Hardy*sche Regel aus verschiedenen Theorien abgeleitet wurden, verwendet. Es konnte gezeigt werden, daß die Koagulationswerte der 1-, 2-, 3- und 4-wertigen Ionen sehr gut mit den Voraussagen von *Težak* und *Whetham* übereinstimmen, während sie von der Gleichung, die aus der *Derjaguin-Landau-Verwey-Oberbeek*-Theorie folgt, beträchtlich abweichen. Die Koagulationskonzentrationen der hochwertigen Ionen (Ladung > 4) sind höher als die nach der Theorie von *Težak* berechneten Werte und niedriger als die Werte, die nach der *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*schen Theorie berechnet wurden. Alle hochwertigen Ionen, die in dieser Arbeit untersucht waren, verursachten die Umladung der Sole. Die durch die 9-Wolframphosphorsäure umgeladenen Sole wurden durch verschiedene Kationen wieder erfolgreich koaguliert. Es wurde festgestellt, daß die Koagulationswerte für Gegenionen an umgeladenen Solen unabhängig von der Vorbereitungsweise sowie der Solteilchengröße waren. *E. Matijević*, (Potsdam, N. Y., USA)

b) Emulsionen

Albers, W. und *J. T. G. Overbeek* (van't Hoff Lab., Univ., Utrecht, Niederlande). **Stabilität der „Wasser in Öl" Emulsionen. 1. Mitt.: Die Beziehung zwischen dem elektrokinetischen Potential und der Stabilität.** (J. Colloid Sci. **14**, 501–509, 1959.)

Emulsionen von Wasser in Benzol wurden unter Zusatz von verschiedenen Metall-Oleaten, -petroleumsulfonaten und -didodecylsalicylaten als Stabilisatoren hergestellt. Das elektrokinetische Potential (ζ) dieser Emulsionen wurde mittels einer zylindrischen Elektrophoresezelle gemessen und ihre Stabilität gegen Flockung und Coalescenz bestimmt. Zwischen dem ζ-Potential und der Flokkung konnte experimentell keine Beziehung festgestellt werden, obwohl nach den angeführten theoretischen Berechnungen die Emulsionen, die ein ζ-Potential größer als 25 mV (beim Radius gleich 1 μ) besitzen, stabil sein sollen. Auch die Beziehung zwischen der Coaleszenz und dem ζ-Potential ist ungeklärt, und die von den Autoren behauptete inverse Beziehung scheint ziemlich willkürlich zu sein. Es wurde jedoch gezeigt, daß als gute Stabilisatoren gegen Coalescenz diejenigen Oleate der mehrwertigen Metalle wirksam sind, die teilweise hydrolysieren und als Folge davon einen dicken Schutzfilm an den Zwischenflächen bilden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Albers, W. und *J. T. G. Overbeek* (van't Hoff Lab., Univ., Utrecht, Niederlande). **Stabilität von „Wasser in Öl"-Emulsionen. 2. Mitt.: Die Ladung als Faktor der Stabilisierung gegen die Flockung.** (J. Colloid Sci. **14**, 510–518, 1959.)

Eine Theorie der Stabilität der Emulsionen von „Wasser in Öl" wurde aufgestellt. Die Theorie ist auf die Annahme gegründet, daß die diffuse Doppelschicht weit in die Ölphase ausgestreckt ist und eine Dicke von mehreren Mikronen mißt. Als Folge kommt es zu einer gegenseitigen Einwirkung mehrerer Emulsionskugeln, wodurch eine Erniedrigung der Energieschranken stattfindet. Dies erklärt die schwache Stabilität der Emulsionen, deren Teilchen verhältnismäßig hohes Potential aufweisen können. Ein Ausdruck für die Erniedrigung der Energieschranken, der die Flockung in konzentrierten Emulsionen erklärt, wurde abgeleitet. Weiterhin wurde der Einfluß der Schwerkraft auf die Stabilität der Emulsionen gegen Flockung diskutiert und geschlossen, daß die Schwerkraft die Flockung fördert, weil das Gewicht der Tropfen in höheren Schichten einen Druck auf die unter ihnen liegenden Tropfen ausübt und dadurch die letzteren zusammenpreßt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Bradford, E. B. und *J. W. Vanderhoff* (The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Die elektronenmikroskopische Bestimmung des Durchmessers der filmbildenden Latexteilchen.** (J. Colloid Sci. **14**, 543–561, 1959.)

Die filmbildenden oder „weichen" makromolekularen Latexteilchen werden während des Trocknens deformiert, coalescieren leicht und geben deswegen ein sehr unscharfes Bild im Elektronenmikroskop. In dieser Arbeit wurden zwei Methoden für die Härtung der weichen Teilchen beschrieben, u. a.: das Bromieren und die Hochenergiebestrahlung. Beide Methoden wurden ausführlich an Styrol-Butadien-Copolymeren verschiedener Zusammensetzung geprüft. Das Bromieren wurde entweder mit wässrigen Bromlösungen oder mit Bromdampf durchgeführt. In beiden Fällen wurden harte Teilchen erhalten, die als regelmäßige starre Kugeln auf dem elektronenmikroskopischen Bild erscheinen. Die Brommenge, die für die Härtung nötig war, sowie die Teilchenvergrößerung, die mit dem Bromieren verbunden war, fand man vom Butadiengehalt der Latex abhängig. Die Hochenergiebestrahlung wurde mit Elektronen aus einem *Van de Graaff*-Beschleuniger (2 MeV) durchgeführt, wodurch wieder ausgezeichnetes Erhärten der Latexteilchen erfolgte. Durch Hochenergiebestrahlung werden auch makromolekulare Substanzen erfolgreich gehärtet, bei denen das Bromieren vollkommen versagt, wie z. B.: Polyäthylacrylat und Polyvinylacetat. Die Hochenergiebestrahlung zerstört jedoch die Polymethylmethacrylat-Teilchen und kann nicht zur Härtung dieses Stoffes angewandt werden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

c) Aerosole und Schäume

Klumb, H. u. *T. Dahlem* (Inst. für angew. Physik der Univ. Mainz). **Eine neue Methode zum Nachweis des langlebigen radioaktiven Aerosols der Atmosphäre.** (Naturwiss. **47**, 37–38, 1960.)

Nach Beschreibung von Aufbau und Arbeitsweise des langjährig zur Zentrifugalabscheidung von hochdispersen Aerosolen benutzten Geräts, das es gestattet, Aerosole nach Teilchengrößen oder Teilchenmassen geordnet auf zylindrischen oder ebenen Flächen (z. B. photographische Filme) zu deponieren, wird die Technik des Auffangens und der statistischen Auswertung der auf Röntgenfilmen erhaltenen Schwärzungszentren in Kurven der Zahl der Zentren in Abhängigkeit von der Länge der Depositionsfolie dargestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Assoziationskolloide

Becher, P. und *N. K. Clifton* (Atlas Powder Co., Wilmington, Del., USA). **Nichtionogene grenzflächenaktive Substanzen. 2. Mitt.: Die Zeitabhängigkeit des Micellenzusammenbruchs.** (J. Colloid Sci. **14**, 519–523, 1959.)

Lichtstreuungsmessungen an handelsüblichem Polyoxyäthylen-23-dodecylalkohol in Wasser und handelsüblichem Sorbitanmonostearat in Benzol wurden mit einem *Brice-Phoenix*-Instrument bei 436 mμ ausgeführt. Die Lösungen wurden auf zwei verschiedene Weisen vorbereitet: entweder wurde eine konzentrierte Lösung allmählich mit dem ultrafiltrierten Lösungsmittel in der Küvette verdünnt oder die Lösungen wurden zuerst in verschiedenen Konzentrationen vorbereitet und dann jede einzelne gesondert filtriert. Die Trübung/Konzentration-Kurven für beide Substanzen zeigen, besonders bei niedrigeren Konzentrationen, einen verschiedenen Verlauf, der von der Vorbereitungsmethode der Lösungen abhängig war. Die „Verdünnungsmethode" ergab höhere Trübungen für die gleiche Konzentration der Lösungen. Der Effekt wurde durch die Existenz eines Ungleichgewichtszustandes in den untersuchten Lösungen erklärt, vor allem im Falle von Konzentrationen unterhalb der kritischen Konzentration der Micellenbildung.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Dyer, D. L. (Biochem. Res. Lab., The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Der Effekt des p_H-Wertes auf die Solubilisation von schwachen Säuren und Basen.** (J. Colloid Sci. **14**, 640–645, 1959.)

Die Solubilisation des o-Phenylphenols und des Pentachlorphenols in Natriumdodecylsulfat-Lösungen, sowie die des p-Dimethylaminoazobenzols in Dimethyldodecylphenacylammoniumbromid-Lösungen wurde in der Abhängigkeit vom p_H untersucht. Die Mengen der gelösten schwachen Säure und Base in der wässerigen Lösung des grenzflächenaktiven Stoffes wurde spektrophotometrisch bestimmt. Das Verhältnis der Löslichkeit bei Anwesenheit und Abwesenheit der grenzflächenaktiven Substanz wurde als „relative Solubilisation" (RS) bezeichnet. RS hängt vom p_H-Wert der Lösung und pK-Wert des gelösten Stoffes ab und erreicht den maximalen Wert, wenn der gelöste Stoff undissoziiert ist. Die Änderungen der RS mit dem p_H-Wert folgten den Voraussagungen, die auf einem Phasenmodell für Micellen beruhten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Gotshal, Y., L. Rebenfeld und *H. J. White*, Jr. (Text. Res. Institute, Princeton, N. J., USA). **Die Absorption der kationischen grenzflächenaktiven Substanzen in celluloseartigen Materialien. 2. Mitt.: Die Effekte der Veresterung der Carboxylgruppen in celluloseartigen Substraten.** (J. Colloid Sci. **14**, 619–629, 1959.)

Zweck dieser Arbeit war, einen Beweis für die Annahme zu erbringen, daß die Ionenpaarabsorption der grenzflächenaktiven Substanzen durch die Anhäufung an den ausgetauschten grenzflächenaktiven Ionen erfolgt. Um dies zu erreichen, wurden der in der vorhergehenden Arbeit gebrauchte Zellstoff und die Oxycellulose durch Äthylenoxyd verestert und dann wieder die Absorption des Cetyltrimethylammoniumbromids gemessen. Eine beträchtliche Erniedrigung der Ionenpaarabsorption in den veresterten Substraten wurde festgestellt, was mit der aufgestellten Hypothese übereinstimmt. Die Herstellung der veresterten Celluloseverbindungen sowie deren Eigenschaften werden beschrieben. Auch die Carboxylgruppen-Analysenmethode wird beschrieben. Auch wurden einige Experimente bezüglich der Absorption der basischen Farbstoffe durchgeführt, die diskutiert werden.

E. Matijević, (Potsdam, N. Y., USA)

Sexsmith, F. H. und *H. J. White*, Jr. (Frick Chem. Lab., Univ., Princeton, N. J., USA). **Die Absorption der kationischen grenzflächenaktiven Substanzen in celluloseartigen Materialien. 1. Mitt.: Die Aufnahme des Kations und Anions durch verschiedene Substrate.** (J. Colloid Sci. **14**, 598–618, 1959.)

Die Absorption der grenzflächenaktiven Substanzen in celluloseartigen Fäden wurde untersucht. Als grenzflächenaktive Substanzen dienten das Cetyltrimethylammoniumbromid, das Stearyl-

trimethylammoniumbromid und Encol E-607-L. Als Cellulosesubstrate wurden Baumwolle, zwei verschiedene Zellstoffe (Titer 300 und 16) und eine Oxycellulose gebraucht. Die Absorption der Kationen und Anionen wurde aus den Konzentrationsdifferenzen in Reaktionslösungen vor und nach der Einstellung des Gleichgewichts berechnet. Die Konzentration des grenzflächenaktiven Kations wurde durch potentiometrische Titration mit Kaliumjodid unter Anwendung einer Platinelektrode bestimmt, während die des Anions durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat und Silber- oder Kupferelektrode ermittelt wurde. Die Absorptionsgeschwindigkeit, sowie der Einfluß von Temperatur und Zusatz von Elektrolyten und solubilisierten Farbstoffen wurden ebenfalls untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß die Absorption durch zwei verschiedene Prozesse hervorgerufen wurde: den Kationenaustausch und die Ionenpaaraufnahme. Der letztere Prozess wurde bemerkbar, wenn die Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz fast die kritische Micellarkonzentration erreicht hatte. Die Ionenpaarabsorption wird als Anhäufung der Ionen an ausgetauschten langkettigen grenzflächenaktiven Kationen betrachtet.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Sexsmith, F. H. und *H. J. White*, Jr. (Frick Chem. Lab., Univ., Princeton, N. J., USA). **Die Absorption der kationischen grenzflächenaktiven Substanzen in celluloseartigen Materialien. 3. Mitt.: Ein theoretisches Modell des Absorptionsprozesses der grenzflächenaktiven Substanzen.** (J. Colloid Sci. **14**, 630–639, 1959.)

Ein theoretisches Modell für die Absorption einer kationischen grenzflächenaktiven Substanz in celluloseartigen Materialien wurde vorgeschlagen. In den vorhergehenden Arbeiten wurde experimentell festgestellt, daß bei der Absorption des Cetyltrimethylammoniumbromids Kation und Anion gleichzeitig absorbiert werden, und ferner wurde gezeigt, daß das Ausmaß dieser Ionenpaarabsorption mit dem Ionenaustausch direkt proportional ist. Die Absorptionsisothermen wiesen ein ausgeprägtes Maximum auf. Die Autoren glauben, daß dieses Maximum dem Maximum im Ionenaustausch entspreche, was wieder vom Maximum in der Konzentration der einzelnen langkettigen Ionen in Lösungen der grenzflächenaktiven Substanzen abhängig sei. Das zuletzt erwähnte Maximum kann theoretisch erhalten werden, wenn das Massenwirkungsgesetz auf die Micellenbildung angewandt wird. Da die Ionenpaarabsorption vom Ionenaustausch abhängig sein soll, muß die Absorptionsisotherme natürlich auch ein Maximum zeigen. Eine Gleichung, die solche Absorptionsisothermen beschreiben soll, wird entwickelt, und hypothetische Isothermen für ein Ionenpaar werden als Beispiel berechnet. Die erhaltenen Kurven zeigen qualitativ denselben Verlauf wie die früher gegebenen experimentellen Isothermen. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y., USA)

Radd, F. J. u. *L. H. Crowder* (Continental Oil Co., Ponca City, Okla., USA). **Rheologische Festkörperuntersuchung des Mechanismus der Wechselwirkungen zwischen Paraffinen und Detergentien in wäßrigen Systemen.** (Nature **184**, 443–444, 1959.)

Zur Prüfung der Frage, ob die durch eine langsame plastische Dehnung (0,50 in./min) von festen Paraffinen erzeugten neuen sauberen Oberflächen in meßbarem Umfange mit Lösungen von Detergentien in Wechselwirkung treten, wurden vier verschiedene Medien, nämlich destilliertes Wasser, 0,4%ige Lösung von technisch reinem Natrium-Laurylsulfat in destilliertem Wasser und 0,4%ige Lösung von technisch reinem Natrium-Dodecylbenzolsulfonat in hartem Leitungswasser durch Messung der Dehnung in Abhängigkeit von der Zugspannung verfolgt. Dabei zeigten sich deutliche Einflüsse sowohl auf die Struktur der Oberflächen, wie auch der Elongation der Paraffine. In den beiden Detergentienlösungen traten Oberflächenrisse in den Paraffinen in sehr großer Zahl auf, die vorwiegend senkrecht zur Oberfläche und der longitudinalen Achse der Proben verliefen, außerdem war die Elongation wesentlich geringer (um $\sim 30\%$ durch Natrium-Laurylsulfat, $\sim 50\%$ durch Natrium-Dodecylbenzolsulfonat). Es wird vermutet, daß die durch die Detergens-Molekeln hervorgerufenen Benetzungseffekte den Anlaß für die letzteren Effekte bilden, durch die die Reparatur der vorhandenen äußerst feinen Oberflächenrisse in den Paraffinproben bei der Dehnung verhindert wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meguro, K., T. Kondo, N. Ohba, T. Ino u. *O. Yoda* (Nezdu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerina, Tokyo, Japan). **Eine neue analytische Methode für die Daten der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von grenzflächenaktiven Substanzen. 1.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 760–765, 1957.)

(Vgl. Referat Kolloid-Z. **157**, 168, 1958.) Die funktionelle Wiedergabe von $H = \Lambda_0 - \Lambda/\sqrt{c}$ in Abhängigkeit von $\sqrt{c}$ (Λ_0 und Λ bedeuten die Werte für die Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen bei unendlicher Verdünnung bzw. bei der Konzentration c der gelösten Substanz) entsprechend der *Onsager*schen Näherungsgleichung für die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen ergibt bei grenzflächenaktiven Substanzen einen Kurvenverlauf mit Minimum und Maximum bei bestimmten Konzentrationen, aus denen sich die kritische Konzentration der Micellenbildung (CMC) ermitteln läßt. Die so gefundenen Extremwerte c_{min} und c_{max} sind für die Temperaturen 20° und/oder 25°, 40°, 60° im Vergleich mit auf anderen Wegen ermittelten Literaturwerten für die CMC tabellarisch zusammengestellt für die Verbindungen: $C_{10}H_{21}SO_3Na$, $C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_3Br^-$, $C_{11}H_{23}COONa$, $C_{12}H_{25}SO_3Na$, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$, $C_{12}H_{25}N^+H_3Cl^-$, $C_{14}H_{29}SO_3Na$, $C_{14}H_{29}SO_3Na$, $C_{14}H_{29}N^+H_3Cl^-$, $C_{18}H_{37}N^+H_3Cl^-$, $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Cl^-$, $C_{18}H_{37}N^+C_5H_5Cl^-$. Wächst die Länge der Alkyl-Kohlenwasserstoff-Kette, so werden c_{min} und c_{max} nach niedrigeren Werten verschoben, H_{max} wird größer, ebenso die Steigung der Kurve zwischen den Extremwerten. $\log c_{min}$ und $\log c_{max}$ sind der Anzahl n der C-Atome in der Alkyl-Kohlenwasserstoff-Kette direkt proportional, das Gleiche gilt für $\log H$ und $\log B$ (aus: $H = A - B\sqrt{c}$) als Funktion von n. Außer für eine Reihe der bereits genannten Verbindungen werden B-Werte auch für

$C_{16}H_{33}N^+H_3Cl^-$, $C_{16}H_{33}N^+C_5H_5Cl^-$,
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ und $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Br^-$

angegeben, ferner wurde ebenfalls die CMC von $C_{12}H_{25}N^+C_5H_5Br^-$ bei 30° bestimmt. Die entwickelte Methode ermöglicht auch die sonst sehr schwierige Bestimmung der CMC von grenzflächenaktiven Substanzen mit mehreren Alkylketten, wie

am Beispiele wäßriger Lösungen von Dioctyl-, Didecyl- und Didodecyldimethylammoniumchlorid gezeigt wird. Weiter wurde an den untersuchten Substanzen mit 12 bzw. 18 C-Atomen in der Alkylkette speziell der Einfluß der unterschiedlichen ionogenen Gruppen auf die Werte von c_{min}, c_{max}, H_{max}, H_{min} und CMC geprüft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Astbury, W. T., E. Beighton und *K. D. Parker* (Univ., Leeds, Großbritannien). **Die Cross-β-Konfiguration in superkontrahierten Proteinen.** (Biochim. Biophys. Acta **35**, 17–25, 1959.)

Es wird abgeleitet, welche Modelle für die transversale Fältelung vom superkontrahierten Zustand der k-m-e-f-Gruppe und anderen Proteinen möglich sind. Auf Grund der sterischen Hinderung sind von den 16 denkbaren Variationen nur zwei möglich, die sogenannten 2_7a- und die 2_7b-Fältelung. An der Krümmung kommen folgende Sequenzen in Frage: 2_7a (Wasserstoffbindung: —R-(gly)-gly-; 2_7a (frei):—R-(gly)-gly-, 2_7b (Wasserstoffbindung):— gly-(X)-gly oder — gly(gly)-ala-; 2_7b (frei):— R-(R)-gly. R = beliebiger Aminosäurerest, X = Glycin, Alanin, Serin, Cystein, Valin, Threonin, Leucin, Isoleucin, Asparaginsäure oder 1/2-Cystin; der in Klammern angegebene Aminosäurerest steht am Gipfel der 180°-Krümmung. Die zu erwartenden allgemeinen Kennzeichen der Röntgendiagramme, die beim Übergang von der Cross-β- in die Parallel-β-Konfiguration auftretende Verlängerung, der „Parallelismus" und der „Anti-Parallelelismus" der aggregierten Ketten sowie die Energetik der Superkontraktion werden diskutiert.

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Barnett, L. B. und *H. B. Bull* (Biochem. Dep., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Elektrophorese von Ribonuclease: Isoelektrische Punkte an verschiedenen Adsorbentien.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5133–5136, 1959.)

Der isoelektrische Punkt von an Glas, Dowex-50-Kationenaustauscher, Dowex-2-Anionenaustauscher, Paraffin und Nujol (flüssiges Paraffin, *Plough*, Inc.) adsorbierter Ribonuclease wurde in verschiedenen Puffersystemen bei einer Ionenstärke von 0,05 bei 25° bestimmt und mit dem isoelektrischen Punkt von gelöster Ribonuclease verglichen (*Tiselius*-Elektrophorese bzw. Mikroelektrophorese nach *Bull*). Nach Adsorption treten signifikante Veränderungen des isoelektrischen Punktes auf, die sowohl vom verwendeten Puffersystem als auch vom Adsorptionsmittel abhängen. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für dieses Verhalten werden diskutiert.

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Beychok, S. und *J. Steinhardt* (Dept. of Chem., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Zunahme der säurebindenden Stellen bei der Denaturierung von Pferde-Ferrihämoglobin bei 0°.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5679–5687, 1959.)

Vf. weisen nach, daß bei der Denaturierung von Ferrihämoglobin in saurer Lösung die Zunahme der Säurebindung nicht nur auf einen Wechsel der elektrostatischen Kräfte zurückzuführen ist, sondern daß eine tatsächliche Zunahme der säurebindenden Gruppen erfolgt. Folgende experimentellen Befunde werden als Beweise angeführt: Zwischen der von dem nativen und dem denaturierten Protein gebundenen Menge Säure besteht ein wesentlicher Unterschied, wenn die Salzkonzentration genügend hoch ist (0,3 Ionenstärke), daß der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkungen auf die Titrations- und Differenzkurven zu vernachlässigen ist. Bei dieser Salzkonzentration tritt zwischen p_H 4,7 und 5,2 ein deutliches Plateau der Differenzkurve auf. – Zwischen dem nativen und dem denaturierten Protein treten bei p_H-Werten auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes keine Differenzen im Basenbindungsvermögen auf. Wenn die auf der sauren Seite gefundenen Differenzen auf elektrostatische Faktoren zurückzuführen wären, müßten ähnliche Unterschiede im Basenbindungsvermögen zwischen p_H 8 und 10 auftreten. – Bei hohen Salzkonzentrationen bei 0° und hohen und niedrigen Salzkonzentrationen bei 25° treten p_H-Unterschiede zwischen den Titrationskurven von nativem und denaturiertem Protein auf, die zu groß sind, als daß sie allein elektrostatischen Veränderungen zugeschrieben werden könnten. – Aus Messungen der Denaturierungsgeschwindigkeiten geht hervor, daß die Zunahme des Säurebindungsvermögens erst nach der Denaturierung auftritt, d. h. daß die Denaturierung und die Demaskierungsreaktion verschiedene Prozesse sind. – Analysen der Einwirkung von Temperaturänderungen auf die Titrationskurven unterstützen die Ansicht, daß die bei der sauren Denaturierung bei 0° und 25° entstehenden Produkte sich voneinander durch verschiedene Faktoren der elektrostatischen Wechselwirkung (ω) unterscheiden.

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Cavalieri, L. F. und *B. H. Rosenberg* (Sloan-Kettering Div. of Cornell Univ. Med. Coll., New York, N. Y., USA). **Abbau von Desoxyribonucleinsäure durch Scherkräfte.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5136–5139, 1959.)

Eine einfache Methode zum Abbau von Desoxyribonucleinsäure durch mechanische Scherkräfte wird beschrieben. Es tritt dabei keine Denaturierung ein, und es werden keine freien Radikale gebildet. Durch Lichtstreuungsmessungen, Sedimentations- und Viskositätsmessungen wurde bewiesen, daß die gespaltenen Moleküle starre Ketten sind. Es werden bei der Behandlung nur die Doppelketten getrennt; die Helixstruktur bleibt erhalten.

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Chattoraj, D. K. und *H. B. Bull* (Biochem. Dep., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Elektrophorese von adsorbierten Proteinen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5128–5133, 1959.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit von Rinder-Serumalbumin und Eialbumin, die an Pyrexglasteilchen oder flüssigen oder festen Paraffinteilchen adsorbiert waren, wurde bestimmt. Die Beweglichkeit zeigt über einen beträchtlichen p_H-Bereich als Funktion der Proteinkonzentration zwei Maxima, die mit Strukturänderungen des adsorbierten Proteinfilmes in Zusammenhang gebracht werden. Vergleiche der elektrophoretischen Beweglichkeiten von gelösten und adsorbierten Proteinmolekülen unterstützen die Ansicht, daß die von den adsorbierten Proteinmolekülen gebildete elektrische Doppelschicht als ein Platten-

kondensator behandelt werden kann, obwohl die Natur der darunterliegenden Oberfläche die elektrophoretische Beweglichkeit des adsorbierten Proteins bedeutend beeinflußt.

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Clegg, M. D. und *W. A. Schröder* (Div. of Chem. and Chem. Engng., Calif. Inst. of Technol., Pasadena, Calif.,USA). **Eine chromatographische Untersuchung der Nebenbestandteile von normalem menschlichem Hämoglobin Erwachsener sowie ein Vergleich des Hämoglobins von normalen Personen und Personen mit Phenylketonurie.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6065–6069, 1959.)

Es wird eine verbesserte Methode zur Abtrennung der Nebenbestandteile des Hämoglobins in Hämolysaten roter Blutkörperchen und zur Reinigung des Hauptbestandteiles beschrieben. Es wurden zusätzlich zu den drei von *Allen* beschriebenen Nebenbestandteilen drei weitere gefunden, von denen eine langsamer wandert als die Hauptkomponente. Es wird darauf hingewiesen, daß sowohl die Hauptkomponente als auch die Nebenkomponenten noch heterogen sein können. Zwischen den Nebenbestandteilen aus Hämoglobin normaler Personen und denen von Personen mit Phenylketonurie (Olygophrenia phenylpyruvica) konnten weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht Unterschiede festgestellt werden. Die hohen Mengen an freiem Phenylalanin im Organismus beeinflussen die Biosynthese des Hämoglobins also nicht. *R. Hähnel* (Frankfurt a. M.)

Krause, S. und *C. T. O'Konski* (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Elektrische Eigenschaften von Makromolekülen. 3. Kerr-Konstante und Rotationsdiffusion von Rinderserum-Albumin in wäßrigen Lösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5082–5088, 1959.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe die Messung der elektrischen Doppelbrechung im Submikrosekundenbereich möglich ist, d. h. auch Proteine u. a. Makromoleküle mit einer Länge von etwa 100 Å untersucht werden können. Mittels dieser Apparatur wurden die Doppelbrechungs-Relaxationszeiten und die spezifischen *Kerr*-Konstanten von Rinderserum-Albumin bei verschiedenen p_H-Werten, Ionenstärken und Albuminkonzentrationen bestimmt. Die Doppelbrechungs-Relaxationszeit in wäßriger Lösung, p_H 5, 30°, betrug 0,20 μsec, die auf unendliche Verdünnung extrapolierte *Kerr*-Konstante $1{,}3 \times 10^{-8}$ el. stat.E. Die Rotationsdiffusionskonstante errechnete sich zu $0{,}83 \times 10^6$ sec^{-1}; sie erhöhte sich bei p_H 2,6 um etwa 20%. Die *Kerr*-Konstante stieg auf beiden Seiten des isoelektrischen Punktes (p_H 5) und verminderte sich bei Zusatz von Elektrolyt. Diese Ergebnisse schließen im Zusammenhang mit den bekannten Größen (Molekulargewicht, spezifisches Volumen, Hydratationsgrad) eine sphärische makromolekulare Gestalt aus. Aus der Rotationsdiffusionskonstante ergibt sich eine maximale Ausdehnung von 200 ± 35 Å bei der Annahme eines abgeplatteten oder gestreckten Rotationsellipsoids (Achsenverhältnis 7). Ein gestrecktes Modell steht in Übereinstimmung mit der gefundenen Relaxationszeit und dem harmonischen Mittel, das sich aus der Fluoreszenz-Depolarisation ergibt. Die Ergebnisse werden in Zusammenhang mit anderen bekannten physikochemischen Daten des Rinderserum-Albumins diskutiert.

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Mathews, M. B. (Univ. of Chicago, Ill. USA). **Makromolekulare Eigenschaften von isomeren Chondroitinsulfaten.** (Biochim. Biophys. Acta **35**, 9–17, 1959.)

Die isomeren Chondroitinsulfate des Bindegewebes, Chondroitinsulfat A (CS-A), Chondroitinsulfat B (CS-B) und Chondroitinsulfat C (CS-C) lassen sich auf Grund ihrer physikochemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Folgende Daten der Isomeren wurden bestimmt: Molekulargewicht, Viskositätszahl, Löslichkeit (in Alkohol-Wasser), elektrophoretische Beweglichkeit, potentiometrische Titrationskurve. Die große Ähnlichkeit im Charakter der Polymerkette der Chondroitinsulfate weist darauf hin, daß die gefundenen Unterschiede in der Löslichkeit und der Acidität der Carboxylgruppe in erster Linie auf strukturelle Unterschiede zwischen den sich wiederholenden Einheiten der betreffenden Polysaccharide zurückzuführen sind. Diese Deutung wird durch frühere Untersuchung der Infrarotspektren gestützt. *R. Hähnel* (Frankfurt a. M.)

Meeuse, B. J. D. u. *D. R. Kreger* (Univ. of Washington, Seattle, Wash, USA und Techn. Univ., Delft, Niederlande). **Röntgenstrahlenbeugung von Algenstärken.** (Biochim. Biophys. Acta **35**, 26–32, 1959.)

Die Stärken von 30 roten und grünen Algen, sowie zum Vergleich die eines Mooses und eines Farns wurden mittels Röntgenstrahlenbeugung untersucht. Es konnten 4 verschiedene Typen von Röntgendiagrammen unterschieden werden: 1. Stärke-A-Spektrum der Getreidestärken; dieses Spektrum wurde bei roten Algen nicht beobachtet. 2. Stärke-B-Spektrum der Knollenstärken; sowohl bei roten als auch bei grünen Algen zu finden. 3. Ein Typ, der nur eine mehr oder weniger intensive und schwach verbreiterte Linie bei 4,15 Å zeigt. Für diesen Typ wird die Bezeichnung U-Spektrum vorgeschlagen (Ulva-Stärke). 4. Ein Typ, der nur diffuse Ringe zeigt (4–6 Å,). In einigen Fällen wurden auch Spektren beobachtet, die eine Zwischenstellung zwischen den Knollenstärken und dem neuen Typ einnahmen. –

R. Hähnel (Frankfurt a. M.)

Nozaki, Y., L. G. Bunville und *C. Tanford* (Dept. of Chem., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Wasserstoffionen-Titrationskurven von β-Lactoglobulin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5523 bis 5529, 1959.)

Die Dissoziation von Wasserstoffionen von β-Lactoglobulin wurde in Erweiterung früherer Arbeiten von *Cannan* und Mitarb. untersucht. Der isoionische Punkt von β-Lactoglobulin liegt in reinem Wasser bei p_H 5,39 (25°). Bei Zugabe von Na^+- oder Ca^{++}-Ionen erniedrigt sich der p_H-Wert. Das zeigt an, daß das Protein K^+- und Ca^{++}-Ionen bindet. Falls diese Bindung ein elektrostatisches Phänomen ist, würde das darauf hinweisen, daß im β-Lactoglobulin Zentren mit hohem negativen Potential vorhanden sind. – Die Titrationskurve ist zwischen ihrem sauren Ende und p_H 9,7 reversibel (Ionenstärke 0,15 und 0,01) und stimmt mit den experimentellen Befunden von *Cannan* überein. Allerdings ergibt sich auf Grund einer Veränderung der molekularen Konfiguration bei p_H 7,5 und einer geringen Ionenbindung eine etwas unterschiedliche quantitative Interpretation. Titrationskurven oberhalb von p_H 9,7 wurden bei Ionenstärke 0,15 bestimmt. Die Kurve verändert sich

schnell in Abhängigkeit von der Zeit und nähert sich einer Kurve, die für flexible, Polyelektrolyt-ähnliche Moleküle typisch ist, während die auf die Zeit Null extrapolierte Kurve typisch ist für ein natives (kompaktes, starres) Molekül.

· *R. Hähnel* (Frankfurt a. M.)

Kleinschmidt, A., D. Lang (Hygiene-Inst. d. Univ.) und *R. K. Zahn* (Inst. f. veget. Physiol. Frankfurt a. M.). **Darstellung molekularer Fäden von Desoxyribonucleinsäuren.** (Naturwiss. **47**, 16, 1960.)

Aus der in 1-m Ammoniumacetat gelösten DNS und einer am Ende 0,01%igen Lösung von Cytochrom *c* wird unter Beachtung der für Proteine notwendigen Spreitungsbedingungen ein Proteinfilm mit fädigem DNS-Anteil hergestellt. Die Messungen der Flächenbesetzung erfolgen in einem *Langmuir*-Trog mit Schubmesser vertikalen Typs. Der mit Barriere komprimierte Film wird nach der Isopentanmethode auf elektronenmikroskopische Folien übertragen und die trocknen Folien unter 6° kegelbedampft. Messungen betreffen die Auszählung einzeln liegender Teilchen zur Molekulargewichtsbestimmung, Längenmessungen (Unterschiede nach Herkunft der DNS) und Bestimmung von morphologischen Abweichungen und Denaturierungseffekten. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Meyer-Arendt, J. R. und *N. Baba* (Path. Inst., Ohio State Univ., Columbus, Ohio, USA). **Streulichtmessungen an Paraproteinkristallen.** (Acta histochem. **8**, 32–35, 1959.)

Nach den zur Analyse des Materieaufbaues zu verwendenden Messungen hängt die Streulichtmenge von Größe, Zahl und Verteilungsart der streuenden Partikel ab. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Cox, R. A., W. G. Overend, A. R. Peacocke u. *S. Wilson* (Chem. Dept., Univ. Birmingham, Großbritannien). **Die Wirkung von γ-Strahlen auf Desoxyribonucleat in Lösung.** (Proc. Roy. Soc. Ser. B, **149**, 511–533, 1958.)

Die Änderungen von Viskosität, UV-Absorption, Verhalten bei potentiometrischer Titration, Fällbarkeit mit Cetyltrimethylammoniumbromid und anderen chemischen Eigenschaften als Folge der Einwirkung von γ-Strahlen aus einer ^{60}Co-Quelle wurden an wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes von Desoxyribonucleinsäure untersucht. Die als Folge der Bestrahlung festgestellte Erniedrigung der Viskositätswerte trat nicht ein, wenn die Lösung während des Strahleninsults Thioharnstoff, Äthanol oder stabilisiertes H_2O_2 (hier sind die Stabilisatoren für den Effekt verantwortlich) enthielt, was zeigte, daß Strahlen Desoxyribonucleinsäure nur indirekt unter Vermittlung der aus dem Wasser in Freiheit gesetzten Radikale angreifen. Durch die Viskositätsmessungen wurde bestätigt, daß die für feuchte Desoxyribonucleinsäure in festem Zustande angenommene Doppel-Helix-Struktur auch in wäßriger Lösung vorliegen muß, um die festgestellten Strahleneffekte zu erklären. Die vorliegende Theorie für die Viskosität von Lösungen aus einkettigen Makromolekeln, die an beliebigen Stellen gespalten werden, wird auf den Fall verzweigter, aus zwei miteinander verschlungenen Ketten bestehender Molekel erweitert. Der unterschiedliche Verlauf der Kurven für die Hin- und Rücktitration ist charakteristisch für die fortschreitende Spaltung von H-Brücken unter dem Einfluß der γ-Bestrahlung; es wird darüber hinaus vermutet, daß die H-Bindungen zwischen Adenin und Thymin leichter gespalten werden als die zwischen Guanin und Cytosin. Die Titrationsuntersuchungen zeigten bei hohen Strahlenintensitäten auch das Freiwerden von annähernd gleichen Mengen an sauren Gruppen mit pK'_a-Werten 4,5 bis 5,5 und 5,5–8,5, was kurz im Hinblick auf den chemischen Mechanismus der Spaltung von Phosphoesterbindungen diskutiert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Creeth, J. M., L. W. Nichol u. *D. J. Winzor* (Dept. of Physics and Inorg. Chem., Univ., Adelaide, Australien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Ovalbumin. 1. Elektrophoretische Fraktionierung und Charakterisierung durch Diffusion.** (J. Physic. Chem. **62**, 1546–1553, 1958.)

Zur Prüfung der Frage, ob die bei der Elektrophorese von Lösungen von Ovalbumin bei geeigneten p_H-Werten feststellbaren Fraktionen A_1, A_2 und A_3 sich außer hinsichtlich ihres Gehaltes an Phosphatgruppen (2 bzw. 1 bzw. 0) noch hinsichtlich anderer Eigenschaften unterscheiden, wurden Diffusionsmessungen mit dem Ovalbuminkomplex und der durch Elektrophorese in größerer Menge isolierten Komponente A_1 unter Anwendung der *Rayleigh*-Interferenz-Methode durchgeführt. Dabei ergab sich, daß Werte für den scheinbaren mittleren „Höhe/Fläche"-Diffusionskoeffizienten in beiden Fällen ziemlich gleich sind, jedoch die Interferogramme dieser Substanzen nicht-ideales Verhalten zeigen. Letzteres wird in der Hauptsache auf das Auftreten von Wechselwirkungen zwischen Ovalbumin und den Puffersalzen zurückgeführt. Bei den Bestimmungen der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge unter den Bedingungen der Diffusionsmessungen (in Puffer aus 0,01 CH_3COOK, 0,01 CH_3COOH und 0,15Mol/l KCl von $p_H = 4{,}59$, welcher Wert dem isoelektrischen Punkt des Ovalbumins sehr nahe liegt) führte zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen. Dies wird auf das Auftreten von Aggregaten bei isoelektrischen Bedingungen unter dem Einfluß der in der Ultrazentrifuge auftretenden hohen Beschleunigungen zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Connell, J. J. (Food Investg. Organ., Dept. of Sci. and Ind. Res., Torry Res. Station, Aberdeen, Großbritannien). **Aggregation von Kabeljau-Myosin während der Aufbewahrung im gefrorenen Zustande.** (Nature **183**, 664–665, 1959.)

Durch Analyse der aufgetauten 0,4- bis 0,6-prozentigen Lösungen von Myosin aus Kabeljau in KCl-haltigen Phosphatpufferlösungen von $p_H = 7{,}5$ bei 0° in der Ultrazentrifuge ließ sich Aggregation des Proteins nachweisen, wenn die Lösungen vorher bei — 78° eingefroren und dann 3 bis 4 Tage bei — 7° oder — 14°, — 29°, — 78° aufbewahrt worden waren. Der Aggregationszustand war am größten bei den Aufbewahrungstemperaturen — 14° und — 22°, am kleinsten bei — 29° und einer nichteingefrorenen, 3 Tage bei 0° aufbewahrten Myosinlösung, während bei — 7° und — 78° die Aggregation zwischen den Grenzfällen lag. War den Lösungen NaCl oder Na_2SO_4 an Stelle von KCl zugesetzt, so war der Gang der Abhängigkeit der Aggregation von der Aufbewahrungstemperatur etwas anders, was vermuten läßt, daß neben der Aufbewahrungstemperatur auch die eutektische Temperatur der Lösung die Aggregation des Myosins beeinflußt. Weiter wurde

bei diesen Experimenten auch das Auftreten einer im gefrorenen Zustande bzw. in Lösungen von 0° gebildeten, langsamer als Myosin sedimentierenden Komponente nachgewiesen. Umwandlung von Sulfhydrylgruppen in Disulfidbrücken scheint als Ursache der Aggregation ausgeschlossen, da durch diesen Prozeß keine Änderung der Anzahl der titrierbaren SH-Gruppen festzustellen war und auch die vorherige Blockierung der SH-Gruppen mit N-Äthylmaleinimid ohne Einfluß auf den Aggregationsgrad des Myosins blieb. Ebenso waren keine sonstigen intramolekularen Veränderungen zu erkennen, auch blieb die spezifische Drehung der Lösungen konstant.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

von Holt, C., I. Voelker u. *L. von Holt* (Physiol. chem. Inst. d. Univ. Hamburg). **Markierung von Insulin mit Tritium.** (Biochim. Biophys. Acta **38**, 88–101, 1960.)

Insulin läßt sich nach der *Wilzbach*-Methode mit Tritium markieren. Durch wiederholte Kristallisation oder durch präparative Papierelektrophorese mit anschließender Kristallisation läßt sich das Hormon als Präparat mit konstanter spezifischer Aktivität gewinnen. Es wurden keinerlei Unterschiede festgestellt zwischen dem Verhalten von Tritium-Insulin und dem von normalem Insulin bei der Papierelektrophorese bei verschiedenen p_H-Werten, sowie im Verlaufe der Fibrillenbildung mit nachfolgender Reaktivierung und Kristallisation. Durch säulenchromatographische Analyse der Tritium-Insulin-Hydrolysate ließ sich ein bevorzugter Einbau des Wasserstoffisotops in die aromatischen Aminosäuren nachweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Horne, R. W. (Electron Microscopy Group, Cavendish Lab., Cambridge, Großbritannien), *G. E. Russell* u. *A. R. Trim.* **Elektronenmikroskopische Aufnahmen hoher Auflösung von den Fäden des Gelbe-Rüben-Virus.** (J. Molecular Biol. **1**, 234–236, 1959.)

In Säften, die aus mit Gelbe-Rüben-Virus infizierten Zuckerrüben gepreßt waren, waren die Fäden des Virus in genügender Zahl konzentriert, um eine elektronenmikroskopische Untersuchung zu ermöglichen. Demnach handelt es sich bei der Viruspartikel um eine Fadenstruktur von 10 mμ im Durchmesser und einigen μ Länge. Die Fäden zeigen eine regelmäßige Periodizität und sind im Zentrum hohl. Bei den kleinen hohlen Partikeln von 10 mμ Durchmesser, die im infizierten Saft beobachtet wurden, kann es sich um kurze Stücke der Fäden handeln. Die Isolierungsmethoden für den Virus werden diskutiert und seine Dimensionen mit denen des Tabakmosaikvirus verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hnojewyj, W. S. u. *L. H. Reyerson* (School of Med., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Sorption von Wasser und D_2O von lyophilisiertem Lysozym.** (J. Physic. Chem. **63**, 1653–1654, 1959.)

Für die Sorption von Wasser und D_2O an in Wasser lyophilisiertem Lysozym wurden die Sorptionsisothermen bei 17° und 27° gravimetrisch aufgenommen und die Sorptionswärmen berechnet. Man fand, daß bei gleichem Dampfdruck in der Regel mehr D_2O als Wasser von Lysozym sorbiert wird. Die Gewichtszunahme der Lysozympräparate nach Durchlaufen eines Adsorptions-Desorptionscyclus läßt auf einen Deuteriumaustausch an der Oberfläche des lyophylisierten Lysozyms schließen, der zwischen H-Atomen des Proteins und D des adsorbierten D_2O stattfindet. Die Sorptionswärme des Wassers (Maximalwert 30 kcal) ist in den Anfangsstufen der Sorption größer als die von D_2O (24 kcal), doch schneiden sich die abfallenden Kurven der Sorptionswärme bei einer Gewichtszunahme von $\sim 5\%$ (19 kcal), von wo an die Werte für D_2O stets höher liegen, bis sie zwischen 13–14% mit denen des Wassers zusammentreffen (12,5 kcal); von da an erfolgt wahrscheinlich gemeinsamer Abfall der Werte, bis bei etwa 19% die Verdampfungswärme des Wassers erreicht wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Kiefer, J. E., G. P. Touey und *J. R. Caldwell* (Res. Lab., Tennessee Eastman Co., Div. of Eastman Kodak Co, Kingsport, Tenn., USA). **Celluloseacetat-Succinamate.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1481–1482, 1959.)

Im Verlauf der Suche nach neuen brauchbaren Cellulosederivaten wurden verschiedene Celluloseester, die N-substituierte Succinamoylgruppen enthalten, durch Behandlung von Cellulose mit substituierter Aminobernsteinsäure in Gegenwart von aliphatischen Säureanhydriden hergestellt. Die Cellulosederivate waren vollständig veresterte gemischte Ester, die N-substituierte Succinamoylgruppen als kleineren Acylanteil und Acetyl-, Propionyl- und Butyryl als größeren Acylanteil enthalten. Einige der Aminobernsteinsäuren reagieren schon quantitativ mit Cellulose zu acetonlöslichen, plastischen Estern. Die Celluloseacetat-Succinamate enthielten alle über 1% Stickstoff und konnten trocken versponnen werden zu Garnen, die mit sauren Wollfarbstoffen angefärbt werden konnten. Die hohe Reaktionsfähigkeit dieser substituierten Aminobernsteinsäuren bietet eine neue Methode zur Einführung von N-Alkylamido- und N-Arylamidogruppen in Celluloseester.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Malm, C. J., L. J. Tanghe und *R. E. Glegg* (Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., USA). **Verringerung der Viskosität von Celluloseestern durch verschiedene Kombinationen von Lösungsmitteln und Katalysatoren.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1483–1486, 1959.)

Ein hydrolysierter Celluloseester wurde in 99,7%igem Essigsäureanhydrid sowie in Mischungen mit 10 Gew.-% Essigsäureanhydrid und 90% Dioxan, Äthylenchlorid, Äthylacetat, Isopropylacetat und Essigsäure erneut verestert. Die Reaktionen wurden katalysiert durch Perchlorsäure, Sulfoessigsäure, Methansulfonsäure und Methandisulfonsäure. Mit allen Katalysatoren in Konzentrationen, die vergleichbare Veresterungsgeschwindigkeiten ergeben, gab Essigsäure-Acetanhydrid die schnellste Verringerung der Viskosität. Der Viskositätsverlust nahm bei den Katalysatoren in der Reihe Perchlorsäure, Methansulfonsäure, Methandisulfonsäure und Sulfoessigsäure zu. Die Änderungen der Viskosität und des Hydroxylgehaltes gehen in der gleichen Reihe von Katalysatoren und Lösungsmitteln nicht streng parallel. Die Reaktion wird von verschiedenen Faktoren beeinflußt, oder aber es treten Veränderungen in der

Lösung ein, wie Acetylierung von Hydroxylgruppen der Ester, so daß Veresterung und Kettenverkürzung unter nicht vergleichbaren Bedingungen stattgefunden haben können.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Dole, M. u. *B. Wunderlich* (Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Schmelzpunkte und Schmelzwärmen von Polymeren und Copolymeren.** (Makromol. Chem. **34**, 29–49, 1959.)

Nach theoretischen Berechnungen sollte experimentell der Schmelzpunkt eines linearen Polyäthylens bis auf 0,1°, der eines verzweigten Polyäthylens bis auf 0,1°, der eines 80/20 bzw. 60/40 Copolyesters bis auf 2° bzw. 5° bestimmbar sein. Mit Ausnahme der Polyamide zeigen die nach verschiedenen Methoden geschätzten Schmelzwärmen des Polyäthylens und der Polyester eine gute Übereinstimmung. Es besteht keine theoretische Grundlage für Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und den molaren Kohäsionsenergien. Man kann aus Schätzungen der absoluten Entropie von Polyäthylen, Polyäthylensebacat und einigen Polyamiden schließen, daß man den hohen Schmelzpunkt der Polyamide nicht von einer großen Entropie der festen Phase, sondern von der geringen Entropie der flüssigen Phase ableiten muß. Der niedrige Schmelzpunkt der aliphatischen Polyester aber ist auf die niedrige Schmelzwärme und nicht auf eine große Schmelzentropie zurückzuführen.

Kristalle, die einmal unter Bedingungen der „Kaltkristallisation" – kleine Kristalle durch Kristallisation nächster Nachbarn – und das andere Mal durch Kristallisation unter idealen thermodynamischen Bedingungen – Kristalle von Gleichgewichtsgröße – gebildet werden, bewirken das Auftreten von zwei Schmelzgebieten, die man bei verschiedenen Copolymeren beobachten kann. Es ist zweifelhaft, ob die bisher gemessenen Schmelzpunkte irgendeine thermodynamische Bedeutung haben, da die Kristallisation wegen der abnehmenden Zahl der langen Perioden von kristallisierbaren Einheiten mit abnehmendem Molenbruch eingeschränkt wird. Bevor man Schmelzwärmen oder Aktivitätskoeffizienten von kristallisierbaren Einheiten aus Schmelzpunktsdaten wird berechnen können, ist es notwendig, viel präzisere Messungen an sorgfältig getemperten Proben mit hohem Molenbruch durchzuführen.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

McCrum, N. G. (Du Pont Experim. Station, Wilmington, Del., USA). **Untersuchung der inneren Reibung in Copolymeren aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropylen.** (Makromol. Chem. **34**, 50–66, 1959.)

Mit Hilfe eines Torsionspendels wurde die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von Tetrafluoräthylen-Hexafluorpropylen-Copolymeren (TFE—HFP) untersucht. Man arbeitete bei Frequenzen von etwa 1 Hz. In der Zusammensetzung wurde HFP von 0 bis 14 Mol.-% variiert. Folgendes hat man mit zunehmendem Anteil an HFP gefunden: 1. Die Temperatur der Unordnungs-Umwandlung im Kristall wird herabgesetzt. 2. Für das 1. amorphe Maximum nimmt die Höhe zu und die zugehörige Temperatur von 400° auf 348° K ab. 3. Für das 2. amorphe Maximum nimmt die Höhe ab, während die zugehörige Temperatur bei 177° K konstant bleibt. – Es wird angenommen, daß für die beiden Maxima Relaxationsmechanismen verantwortlich sind, die man den langen Seitenketten und linearen Molekülsegmenten bzw. den kurzen linearen Segmenten zuschreiben muß. Mit zunehmendem Gehalt an HFP nimmt die Größe der Kristallite ab, und als Folge davon tritt eine Temperaturerniedrigung bei der Unordnungs-Umwandlung im Kristall ein.

Man hat bei Niederdruck-Polyäthylen zu einem 2. amorphen Maximum bei 156° K, über das früher schon berichtet worden ist, zusätzlich ein 1. amorphes Maximum bei 333° K gefunden. Bei Polypropylen findet man ein 1. und 2. amorphes Maximum bei 273° und 170°K, außerdem zeigen sich noch zwei kleinere Maxima bei 53° und 32° K als Folge der gehemmten Rotation der Methylgruppen. Es sind weitere Arbeiten notwendig, um die Natur der Molekülskelett-Bewegung aufzuklären, die man für den 1. und 2. Glaspunkt sowie die Unordnungs-Umwandlung dieser Polymeren verantwortlich machen muß. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Glass, C. A. u. *E. H. Melvin* (US. Dept. of Agriculture, Peoria, Ill., USA). **Bestimmung der Zusammensetzung von Vinylcopolymeren durch Infrarot-Untersuchungen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **36**, 100–101, 1959.)

Die charakteristische Gruppe in jeder Monomereinheit eines Vinyl-Äther-Polymeren ist die —C—O—C—Äther-Bindung, welche ein Adsorptionsband von 1250 bis 1100 cm^{-1} besitzt. Bei der Infrarot-Untersuchung von Copolymeren von Sojabohnen-Vinyläther (eine Mischung von Vinyläthern, die aus den Fettsäuren des Sojabohnenöls hergestellt wird) mit jedem von sechs Alkyl-Vinyläthern (niedrige Alkylgruppe) erwies sich diese Ätherbande in der 1100 cm^{-1}-Gegend als sehr nützlich bei der Bestimmung der Copolymeren, indem man an Hand der Absorptionskoeffizienten die Zusammensetzung bei fester Frequenz von 1100 cm^{-1} bzw. bei dem Absorptionsmaximum in der Gegend von 1100 cm^{-1} bestimmt.

Diese Bestimmung kann mit gleichem Erfolg am Absorptionsmaximum in dieser Gegend erfolgen, wenn das untersuchte Material bei einer Frequenz absorbiert, die nicht zu weit von 1100 cm^{-1} entfernt liegt. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Miller, M. L. und *C. E. Rauhut* (Res. Div., Stamford Lab., Amer. Cyanamid Co, Stamford, USA). **Block- und Pfropfpolymere. 3. Mitt.: Scheinbare Dissoziationskonstante der Copolymeren von Acrylsäure und Acrylamid.** (J. Colloid Sci. **14**, 524–532, 1959.)

Die scheinbare Dissoziationskonstante der Block- und Pfropfpolymeren des Acrylamids mit der Acrylsäure bzw. der linearen oder verzweigten Polyacrylsäure wurden durch elektrometrische Titration in 0,1-n NaCl-Lösung bestimmt. Der Zweck der Arbeit war, den Einfluß der Änderung von Zahl und Anordnung der Carboxylgruppen auf die Dissoziationskonstante der Polyacrylsäure in Copolymeren mit Acrylamid zu untersuchen. Zunächst wurde beobachtet, daß der schon früher gefundene Zeiteffekt (d. h., daß man bei der Titration der Polyacrylsäuren einige Stunden warten muß, um das Gleichgewicht zu erreichen) bei verzweigten Polymeren viel größer ist als bei den linearen. Dann wurde gezeigt, daß die verzweigten Polymeren schwächere Säuren als die linearen sind. Die beiden Effekte werden durch Strukturbetrachtungen erklärt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Alexandrowicz, Z. (Polymer Dept., Weizman Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Eine Beziehung zwischen den durch Lichtstreuung und den durch Osmose bestimmten Aktivitäten von Polyelektrolyten.** (J. Polymer Sci. **40**, 91–106, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß, und zwar in erster Linie für den Fall der Polyelektrolyte, eine exakte Beziehung zwischen Ergebnissen von Lichtstreuungs- und osmotischen Messungen besteht. Experimentelle Ergebnisse werden für wäßrige Lösungen von Polymethacrylsäure und BSA mitgeteilt. Aus den Daten der Lichtstreuung und der Osmose wird der osmotische Koeffizient berechnet und mit der Theorie verglichen, wobei eine ausreichende Übereinstimmung gefunden wird. Damit ist, nach Meinung der Autoren, die Benützung der Lichtstreuung als Methode zur Messung der Aktivität ionisierter Polyelektrolyte gerechtfertigt. Es wird gezeigt, daß die für die Behandlung angewandte Methode auch im Falle von Nichtelektrolyten von Vorteil ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Alexandrowicz, Z. (Polymer Dept., Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Bestimmung des osmotischen Koeffizienten einer Polyäthylenglykollösung mit Hilfe der Lichtstreuung.** (J. Polymer Sci. **40**, 107–112, 1959.)

Für wäßrige Lösungen einer Polyäthylenglykolprobe wurden osmotische Koeffizienten mittels Lichtstreuung bestimmt. Eine einfache Gleichung zur Berechnung dieser Koeffizienten wird angegeben. Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 20% durchgeführt. Oberhalb 3% nimmt die Streuintensität nicht mit der Konzentration zu. Die berechneten osmotischen Koeffizienten liegen ungewöhnlich hoch, so daß mit konzentrierten Lösungen von Polyäthylenglykol hohe osmotische Drucke erhalten werden können. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Bovey, F. A., G. V. D. Tiers und *G. Filipovich* (Central Res. Labs., Minnesota Mining and Manuf. Comp. St. Paul, Minn., USA). **Kernspinresonanzspektroskopie von Polymeren. 1. Mitt. Beweglichkeit und Konfiguration von polymeren Ketten in Lösung.** (J. Polymer Sci. **38**, 73–90, 1959.)

Im Gegensatz zu den im festen Zustand beobachteten breiten Maxima zeigen viele Polymere in Lösung gut aufgelöste NSR-Spektren (nuclear spin resonance spectra). Bei Tetrachlorkohlenstofflösungen von Polystyrol sind die Maxima nicht sehr viel breiter als die von Cumol oder anderen kleinen organischen Molekeln. Bei Beschränkung oder Verhinderung der Segmentbewegung können die Polymermaxima auch in Lösung sehr breit werden. Ein solches Verhalten wird an Poly-γ-benzylglutamat in Trichloräthylen beobachtet, in welchem wahrscheinlich große Aggregate von α-Helices auftreten. Es wird gezeigt, daß die α-Helix-Konfiguration an sich nicht für diese Verbreiterung verantwortlich ist. Viele Proteine zeigen ebenfalls nur wenig aufgelöste Spektren im nativen, aber gut aufgelöste Maxima im entfalteten Zustand. Anomale Verschiebungen der Lage der Protonenmaxima bei den NSR-Spektren bei Polymeren mit Benzolring werden beobachtet und mittels eines Dielektronenstrommodells des Benzolringes gedeutet. Es wird der Schluß gezogen, daß bei Anwesenheit von 10 oder mehr Phenylgruppen an einer Polymerkette diese zur Schwarmbildung in einer quasi-kristallinen Anordnung neigen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Dimarzio, E. A. u. *J. H. Gibbs* (American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Die Glastemperatur von Copolymeren.** (J. Polymer Sci. **40**, 121–131, 1959.)

Der Hauptfaktor für die Glasumwandlung ist nach den neuen Theorien des Glaszustandes die Kettensteifheit der Polymeren. In der vorliegenden Arbeit wird die Theorie auf das Problem der Vorausberechnung von Glasumwandlungstemperaturen von Copolymeren mit wechselnder Zusammensetzung angewandt. Es wird gefunden, daß eine vereinfachte Behandlung des mathematischen Ansatzes zu einer Gleichung führt, die formal mit der von *Gordon* und *Taylor* übereinstimmt, deren Koeffizienten aber eine andere physikalische Bedeutung zukommt. Die Ermittlung dieser Koeffizienten erfordert lediglich die Kenntnis der Struktur der Hochpolymeren. Diese vereinfachte Behandlung kann auf verschiedene Typen von Copolymersystemen angewendet werden und ergibt bei 10 gut charakterisierten Systemen eine mittlere prozentuale Abweichung zwischen Theorie und Experiment von 6,4%.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Gleason, E. H., M. L. Miller u. *G. S. Sheats* (Stamford Labs. Res. Div., American Cyanamid Comp., Stamford, Conn., USA). **Tracer-Untersuchungen über die Verzweigungsbildung in Polyacrylamiden.** (J. Polymer Sci. **38**, 133–139, 1959.)

Radioaktiv markiertes Acrylamid wurde in einer Lösung, die unmarkiertes Acrylamid enthielt, polymerisiert und die Bildung von Verzweigungen studiert. Die Polymerisation wurde bei 50° und 78° mit einem Persulfat-Bisulfit-Katalysator ausgeführt. Bei 78° wurden Polymere mit einer bis sieben Verzweigungen gebildet, während bei 50° das Polymere auch mit größeren Katalysatormengen fast ausschließlich linear war. Die Grenzviskosität von verzweigtem Polyacrylamidin in Wasser bei 30° wurde mit den Werten verglichen, die nach der Gleichung von *Zimm* und *Stockmayer* für die Grenzviskosität trifunktionell verzweigter Moleküle zu erwarten sind. Theorie und Experiment stimmen gut überein.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Griffith, J. H. und *B. G. Ränby* (Res. and Develop. Div., Americ. Viscose Corp. Markus Hook, Pa., USA). **Kristallisationskinetik von isotaktischem Polypropylen.** (J. Polymer Sci. **38**, 107–116, 1959.)

Die Kristallisationskinetik von einigen kommerziellen Polypropylenen mit einem Polymerisationsgrad von 2300, 7300 und 1200 wurden dilatometrisch zwischen 133° und 155° untersucht. Die Schmelzpunkte der Produkte wurden annähernd unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt und lagen in der obigen Reihenfolge bei 175°, 176° und 173°. 75% der Kristallisation kann durch ein dreidimensionales Wachstum mit residuell induzierter Keimbildung erklärt werden. Die heterogenen Stellen können von Katalysatorenresten herrühren. Wie an den Proben gezeigt wird, ist die bei gegebener Temperatur vorliegende Kristallisationsgeschwindigkeit offenbar eine Funktion des Molekulargewichts. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Graham, R. K. (Res. Div., Rohm & Haas Comp. Bristol, Pa., USA). **γ-Bestrahlung von Polyacrylmethacrylaten.** (J. Polymer Sci. **38**, 209–212, 1959.)

Eine Reihe von Polyacrylmethacrylaten wurde aus Monomeren hoher Reinheit dargestellt und der Einwirkung von γ-Strahlen ausgesetzt. Gelbildung wurde in der *n*-Alkylreihe für Poly-n-heptylmethacrylat bei 15 Mrep festgestellt. Mit Zunahme der Länge der Alkylgruppe wurden Gele schon bei niedrigen Dosen gefunden. Keine Gelbildung konnte bei Bestrahlung von Poly-sek.-alkylmethacrylaten bis zu verhältnismäßig hohen Dosen gefunden werden. Poly-sek.-nonylmethacrylat blieb nach einer Bestrahlung von 40 Mrep löslich. Die Zusammenhänge mit früheren Arbeiten über die Bestrahlung von Polyacrylaten werden diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Jarvis, N. L. u. *W. A. Zisman* (Surface Chem. Branch, Chem. Div., US. Naval Res. Lab., Washington, USA). **Stabilität und Oberflächenspannung von Teflondispersionen in Wasser.** (US. Naval Res. Lab. Rep. Nr. 5306, 6. 5. 1959; U.S.-I.D. PBX 151 635.)

Die Stabilität von Dispersionen fester Teflonpartikel in Wasser ist von der Oberflächenspannung der Dispersion abhängig. Lediglich dann, wenn die Dispersion eine Oberflächenspannung erreicht, die der des Teflons gleicht, ist der Kontaktwinkel Null und die Stabilität am größten. Mit konventionellen Netzmitteln gelingt es, die Oberflächenspannung fast bis zu diesem kritischen Grenzwert herabzusetzen. Eine Theorie über den Mechanismus der Oberflächenspannungsverringerung in Dispersionen wird entwickelt und durch Meßergebnisse anderer Autoren bestätigt. Der Einfluß von Verunreinigungen wird interpretiert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die stabilsten Dispersionen, die mit konventionellen Netzmitteln erhalten werden können, jene sind, die grenzflächenaktive Verbindungen enthalten. Als vorzüglich geeignete Agentien haben sich Netzmittel, die ein oder mehrere *Perfluoralkyl*-Gruppen führende Verbindungen enthalten, erwiesen. Praktisch liegt das Problem darin, die geeigneten Netzmittel zu finden und Änderungen der Oberflächenspannung der Dispersionen unter Kontrolle zu haben.

Eine Meßmethodik und -apparatur, die man als Variante der Blasendruckmethode ansehen kann, wird beschrieben mit dem Hinweis, daß sie speziell für Oberflächenspannungsmessungen an Dispersionen gut geeignet sei. Nach Eichung mit Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung liefert die neue Apparatur Meßwerte, die auf $\pm$ 0,1 dyn/cm reproduzierbar sind.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kenyon, A. S., R. C. Gross u. *A. L. Wurstner* (Res. and Engng. Div., Monsanto Chem. Comp., Dayton, O., USA). **Die Kinetik des Sphärolith- und Kristallitwachstums in isotaktischem Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **40**, 159–168, 1959.)

Die Geschwindigkeit des Sphärolith- und des Kristallitwachstums bei isotaktischem Polystyrol wurde in Abhängigkeit von der Temperatur durch Anwendung mikroskopischer, Röntgen- und Dichtemessungen untersucht. Der Einfluß des Molekulargewichts und des isotaktischen Anteils auf das Sphärolithwachstum wurde nachgewiesen. Der bestimmende Faktor für die Wachstumsgeschwindigkeit ist das Ausmaß des isotaktischen Anteils. Das Maximum für die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe wurde bei 175° beobachtet, das Maximum der Geschwindigkeit des Kristallwachstums bei 190°. Es bestehen gewisse Anzeichen dafür, daß die mit heterogenen Katalysatoren vom *Ziegler*-Typus hergestellten Polystyrole nicht aus Polymergemischen, sondern aus Blöcken von Polymeren vom isotaktischen und ataktischen Typus bestehen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Liquori, A. M., F. Ascoli, C. Botre, V. Crescenzi u. *A. Mele* (Lab. Ricerche Sulla Struttura e l'Attività di Composti Chim. Istituto di Chim. Farmaceutica, Univ. Roma, Italien). **Über die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Gegenionen und Makroionen in Polyelektrolytlösungen.** (J. Polymer Sci. **40**, 169–178, 1959.)

Die Autoren stellten eine Anzahl von Polyelektrolyten bekannter Molekülstruktur und verschiedener Konzentration der ionisierbaren Gruppe längs der Kette her. Der Aktivitätskoeffizient der Natriumgegenionen in Abhängigkeit von der Verdünnung wurde gemessen. Wenn die Distanz der ionisierbaren Gruppen längs der Kette kleiner ist als ein kritischer Wert, so ist der Aktivitätskoeffizient besonders klein und verändert sich kaum mit der Konzentration. Für höhere Werte nähert sich das Verhalten demjenigen, welches gewöhnlich bei niedermolekularen Elektrolyten beobachtet wird. Die Autoren fanden, daß die sehr einfache theoretische Behandlung von *Oosawa* die experimentellen Daten befriedigend erklärt. Außerdem kann sie als Basis für die Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und Molekularstruktur des Polyelektrolyten betrachtet werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Marker, L., P. M. Hay, G. B. Killey, R. L. Early u. *O. J. Sweeting* (Film Div. Olin Mathieson Chemical Corp., New Haven, Conn., USA). **Die Kinetik der Kristallisation von isotaktischem Polypropylen zwischen 120° und 160° C.** (J. Polymer Sci. **38**, 33–43, 1959.)

Die physikalischen Änderungen, welche die Kristallisation von isotaktischem Polypropylen begleiten, wurden zwischen 120° und 160° dilatometrisch im Lichtmikroskop beobachtet. Die Proben wurden bei 220° geschmolzen und dann für Versuchsdauer bis zu vielen Stunden bei einer vorbestimmten Kristallisationstemperatur gehalten. Geschwindigkeitskonstanten für den Kristallisationsprozeß wurden aus der Volumenänderung und aus der Messung des radialen Sphärolithwachstums berechnet. Polypropylene, die aus verschiedenen Quellen stammten, zeigten große Unterschiede in der Sphärolithkonzentration und in der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Kristallisation scheint zumindest bei den höheren Temperaturen durch kugelförmiges Wachstum einer festen Zahl von Keimen vor sich zu gehen, die offenbar aus Fremdstoffen in den Polymeren stammen. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl der Keime zu, da offenbar die Bedingungen für ihre Bildung kritisch werden. Die Kristallisation selbst verläuft entsprechend der Kinetik eines durch Keimbildung bestimmten Vorganges.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Medalta, A. I., H. H. Freedman u. *S. Sinha* (Chem. Dept., Boston Univ., Boston, Mass., USA). **Polyseifen. 3. Mitt. Polyseifen und verwandte Stoffe, hergestellt durch chemische Modifizierung von Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **40**, 15–33, 1959.)

Es wird die Darstellung einer anionischen Polyseife, nämlich Polystyrol-cokaliumstyrylundecanat, durch Alkylierung von Polystyrol mit Methylundecylat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beschrieben. Präparate mit Molekulargewichten von 60000 bis 1760000 wurden dargestellt. Die Eigenschaften dieser Seifen, z. B. Lösungstension und Viskositäten der wäßrigen Lösungen, werden beschrieben. Im wesentlichen sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften mit denen von gewöhnlichen Seifen vergleichbar, mit Ausnahme der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen, die sehr nahe bei der des reinen Wassers liegen. Eine Reihe weiterer Polyseifen, darunter nicht-ionogene, werden beschrieben, und die Möglichkeit einer medizinischen Anwendung wird in Betracht gezogen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Miller, M. L. und *C. I. Rauhut* (Polymer Res. Dept., Stamford Labs. Res. Div., Americ. Cyanamid Comp., Stamford Conn., USA). **Kristallines Poly-tert.-Butylacrylat.** (J. Polymer Sci. **38**, 62–72, 1959.)

Kristallines Poly-tert-Butylacrylat wurde mit Lithiumdispersionen, n-Butyllithium und Lithium zusammen mit n-Butyllithium als Katalysatoren dargestellt. Methylacrylat, primäres, sekundäres und tertiäres Butylacrylat ergaben unter den Bedingungen, die zu kristallinem Poly-tert.-Butylacrylat führen, nur amorphe Polymere. Für die Darstellung des kristallinen Produktes mit Lithiumdispersionen mußte von sehr reinem Monomer ausgegangen werden. Der kristalline Charakter des Poly-tert.-Butylacrylats wurde durch Röntgenbeugung, durch Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop und dem Elektronenmikroskop, ferner durch Untersuchung des IR-Spektrums, des Erweichungspunktes und der Dichte und schließlich durch Darstellung von kristallinem Polymethacrylat aus dem neuen Produkt durch Umesterung verifiziert. Das kernmagnetische Resonanzspektrum zeigte keine Anzeichen für Bandenaufspaltung, und die Konstante der Viskositätsneigung war für das amorphe und das kristalline Poly-tert.-Butylacrylat die gleiche.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Reding, F. P. u. *E. R. Walter* (Res. Dept., Union Carbide Chemic. Comp., Div. of Union Carbide Corp., Charleston W.-Va., USA). **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung über das Wachstum und die Struktur von Sphärolithen in Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **38**, 141–155, 1959.)

Ein Verfahren zur Ätzung von Oberflächen wird angegeben, das die Sphärolithe im geschmolzenen Zustand der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop zugänglich macht. Mittels dieses Verfahrens kann der Einfluß verschiedener Erhitzungsarten und Polymerstrukturen auf Größe und Ausbildung der Sphärolithe beobachtet werden. Das Verfahren zeigt, daß in Polyäthylen zwei verschiedene Arten von Sphärolithen gebildet werden. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Struktur der Sphärolithe nicht von der Hitzebehandlung allein abhängt, sondern auch von der Kettenverzweigung und dem Molekulargewicht. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Oberflächen mit Spannungsrissen spechen dafür, daß eine hochgradige innere Ordnung der Sphärolithe, wie sie bei langandauernder Hitzealterung gebildet wird, sehr wohl die primäre Ursache für Spannungsrisse in Polyäthylen sein kann.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Constabaris, G., J. H. Singleton u. *G. D. Halsey*, jr. (Dept. of Chem., Univ. of Washington, Seattle 5, Wash., USA). **Ein präzises Adsorptionsgerät zum Studium der Wechselwirkungen zwischen Gasatomen und Oberflächen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1350–1355, 1959.)

Beschreibung eines Gerätes zum Spezialstudium der Stoffe mit geringer spezifischer Oberfläche. Ein adiabatisches Kalorimeter für tiefe Temperaturen wird als Kälteregler für die Probe verwendet, während die exakte Technik der Gastemperaturmessung zur Druckbestimmung dient. Das Gas wird in einer sehr genauen Gasdurchflußapparatur gemessen. Daten für stark graphithaltigen Ruß werden angegeben für Messungen mit verschiedenen Edelgasen (Helium, Argon, Neon, Krypton) bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes. Sie garantieren eine Präzision von 0,1 Promille. Obwohl bei diesen Temperaturen das Experimentieren schwierig ist, ist die theoretische Analyse der Ergebnisse nicht auf Näherungen angewiesen, die eine Behandlung der Adsorptionsprobleme im konventionellen Temperaturbereich erschweren. Die Adsorptionsisothermen werden auf Zimmertemperatur umgerechnet. Skizzen und Beschreibungen der Einzelteile sowie Meßergebnisse werden mitgeteilt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Puffe, E. (Ibbenbüren). **Selektive Prallzerkleinerung als Mittel zur Senkung der Betriebskosten und zur Erhöhung des Ausbringens in Aufbereitungsanlagen.** (Glückauf **96**, 20–30, 1960.)

Nach einigen kurzen Hinweisen auf die theoretischen Grundlagen und einer Erläuterung des Begriffes „Prallzerkleinerung" wird dargelegt, was unter „selektiver Zerkleinerung" zu verstehen ist, unter welchen Voraussetzungen sie angewandt werden kann und wie entsprechende Versuche durchgeführt und ausgewertet werden müssen. Aus verschiedenen Anwendungsgebieten werden praktische Beispiele dafür gegeben, was sich durch selektive Prallzerkleinerung erreichen läßt.

F. Peters (Hagen/W.)

Funck, E. und *L. Beckmann* (Inst. für phys. Chem. der Univ. Freiburg i. Br.). **Moderne registrierende Infrarot-Spektralphotometer.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 711–724, 1959.)

Die registrierenden IR-Spektralphotometer werden in immer größerem Umfang eingesetzt. Es wird neben einem kurzen Überblick über die Geschichte der Infrarotspektroskopie die Funktionsweise und der Aufbau der modernen Gerätetypen beschrieben. Zusammenhänge zwischen Auflösung, photometrischer Genauigkeit und Registriergeschwindigkeit einerseits und der Leistungsfähigkeit des Monochromators andererseits werden aufgezeigt. Die zweite Hälfte der Arbeit vergleicht die Strahler- und Empfängertypen moderner handelsüblicher Geräte miteinander, gibt ferner ein vollständiges Funktionsschema sowie einen Überblick über die einzelnen Fabrikate.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Glaser, F. und *F. Gebhardt* (Inst. für chem. Technol. der T. H. Aachen). **Viskositätsmessungen an Gasen und Dämpfen im Hochdruckgebiet und bei hohen Temperaturen.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 743–745, 1959.)

Es ist zur Zeit nicht möglich, die Viskosität von Gasen und Dämpfen bei hohen Drucken und Temperaturen vorauszuberechnen. Es wird nun ein Gerät beschrieben, das die Viskosität in diesen Gebieten zu messen gestattet. Es handelt sich um ein Kugelfall-Viskosimeter, da dieses Prinzip den größten Bereich (10^{-4} bis 10^{+4} Poise) zu messen gestattet. Die Kugel selbst ist mit ^{60}Co markiert und befindet sich in einem doppelwandigen Rohr, so daß die innere Rohrwand entlastet ist. Der Stand der Kugeln wird durch *Geiger-Müller*-Zählrohre angezeigt. Es werden Meßergebnisse an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Luft, CO und Ätherdampf vorgenommen und eine teilweise Deutung der gefundenen Kurven versucht.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Gopichand, T., K. J. R. Sarma und *M. N. Rao* (Dept. of chem. Technol., Andhra Univ., Waltair, Indien, Dept. of chem. Engng., Indian Inst. of Technol., Karagphur, Indien). **Pneumatische Zuführung und kontinuierliche Verflüssigung von Festkörpern.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1449–1452, 1959.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, gleichzeitig die pneumatische Zuführung und die Verflüssigung von Feststoffen zu untersuchen. Ferner werden zwei neue Beziehungen angegeben, um die Berechnung des Tropfdruckes und der Dichte der dispergierten Phase zu erleichtern. Bei der kontinuierlichen Verflüssigung wurden Messungen der Bettdichte und des Tropfdruckes im Verflüssiger bei verschiedenen Trägergasgeschwindigkeiten und Zuflußmengen an Feststoff gemacht. Zonen überwiegenden pneumatischen Transportes und Zonen überwiegender Verflüssigungserscheinungen wurden bei verschiedenen Bettdichten beobachtet. Eine empirische Beziehung, um die Bettdichte für alle Zuflußmengen und Gasgeschwindigkeiten vorherzusagen, wird angegeben. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Halfter, G., W. Kuttler und *G. Köhler* (Anal. Lab. der Fa. Geigy, Grenzach/Baden und Entw. Lab. der Fa. Colora, Lorch/Wttb.) **Neuer Titrierautomat für Potentiometrie.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 734, 1959.)

Es wird ein Titriergerät beschrieben, das den Endpunkt in üblicher Weise mittels der 2. Ableitung der Titrationskurve fixiert, aber im Gegensatz zu den üblichen Geräten die Titrierlösung diskontinuierlich zuführt. Die jeweils letzte Potentialeinstellung wird mit der vorhergehenden, gespeicherten Einstellung verglichen, und solange die Differenz negativ ist, erhält man einen Impuls für das Dosiergerät für das Titrationsmittel. Da das Dosiergerät in einfacher Weise sehr genau einstellbar ist, kann die Anzahl der Impulse als Volumenmaß genommen werden.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Rose, H. E. (Univ. of London, King's Coll., London, Großbritannien). **Eine Studie über das Problem der Korngrößenmessung.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 183–191, 1959.)

Nach Definition der Kennwerte für Teilchengröße und Teilchenform wird eine kritische Betrachtung der Meßverfahren, die die Teilchengröße durch eine einzelne Zahl erfassen, angestellt. Insbesondere sind dies die Verfahren auf Grund der Messung der Permeabilität, der Lichtextinktion, der Adsorption monomolekularer Schichten, der Reflexion und der Schüttdichte. Drei weitere Verfahren, deren Anwendbarkeit beschränkt ist, werden erwähnt.

Weiter wird auf die Möglichkeiten und Grenzen der Meßverfahren zur Ermittlung der Korngrößenverteilungsfunktion eingegangen, die sich in drei große Gruppen untergliedern: a) die Siebanalysen, b) die Methoden, die auf der Messung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen in einer zähen Flüssigkeit beruhen, c) die Methoden der Korngrößenanalyse in Suspension.

Von den unter c) angegebenen 7 Verfahren sind von besonderer Bedeutung und werden näher beschrieben: die Pipettenmethode, die Sedimentationswaagen-Methode, die Lichtextinktions-Methode und die Methode der mikroskopischen Korngrößenanalyse. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Patat, F. (Inst. f. chem. Technol. der T. H., München). **Membranen für osmotische Messungen.** (Makromol. Chem. **34**, 120–138, 1959.)

Mit Ergebnissen aus der eigenen Arbeit und mit Resultaten fremder Arbeiten wird der Einfluß der Membran auf osmotische Messungen besprochen. Es werden die Wirkungen von Membranart, *Staverman*-Effekt, die Durchlässigkeit für Lösungsmittel und Polymere, Membranasymmetrie, Sorptionseffekte, mechanische, thermische und chemische Stabilität sowie verschiedene Trivialfehler kritisch diskutiert.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Alexandrowicz, Z. (Polymer Dept., Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Das Konzentrationsosmometer.** (J. Polymer Sci. **40**, 113–120, 1959.)

Ein leicht zu bedienendes Konzentrationsosmometer von sehr einfacher Bauart wird beschrieben. Das Prinzip der Messung beruht auf dem Vergleich der unbekannten Lösung mit einem Standard, der einen bekannten kalibrierten Wert für die Aktivität des Wassers besitzt. Während der Messung ändert sich die Konzentration der beiden Lösungen infolge des freien Austausches von Wasser durch die dazwischenliegende semipermeable Membran, während der Druck in beiden Lösungen gleich bleibt. Aus der Messung der Menge und der Richtung des Wasseraustausches kann diejenige Konzentration des Standards, die mit der unbekannten Lösung im Gleichgewicht stehen würde, interpoliert werden. Es werden Beispiele für Versuche mit Lösungen von ionisierter Polymethacrylsäure mitgeteilt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Barnes, C. W. (Dept. of Biophys., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Ein neues Verfahren zur Erlangung von Fließsignalen mit einem elektromagnetischen Fließmeter.** (Naturwiss. **47**, 56–57, 1960.)

Die Bestimmung der Fließgeschwindigkeit erfolgt mittels eines magnetischen Feldes senkrecht zur Fließrichtung und Bestimmung der proportionalen Gradienten rechtwinklig zu Fließrichtung und magnetischem Feld unter Ausschluß von Polarisationseffekten. Beschrieben werden die Anordnung des Fließmeters und die Eignung des Verfahrens an Kurven des Blutflusses in der Karotis des bei Bewußtsein befindlichen Hundes.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Catino, A., A. Ceruti, P. Colombino und *A. C. Levi* (Istit. di Anat. umana ed Istol., di Bot., di Chim. gener. e di Chim.-fis. della Univ. di Torino). **Möglichkeit der Anwendung eines neuen**

Modells des Mikrospektrophotometers. (Z. wiss. Mikroskop. **64**, 321–335, 1960.)

Nach Betrachtung der Entwicklung von Spiegelmikroskopen wird das nach biochemischen und physikalischen Erwägungen konstruierte vereinfachte Mikrospektrophotometer mit speziellem elektronisch gespeistem Stabilisator nach Aufbau und photographischer Registrierung beschrieben, seine Verwendbarkeit im Wellenlängenbereich sichtbaren Lichtes (Parotis nach Methylengrün-Pyroninfärbung) und im UV (lebende Allium-Oberhaut) belegt und die Genauigkeit durch Vergleich mit Makrobestimmungen mit dem *Beckman*-Gerät untersucht. In dem weiten Wellenlängenbereich können Absorptionsspektren von Flächen um 1 μ^2 korrekt aufgenommen und Proben in einer um mehrere Größenordnungen kleineren Ordnung sicher erkannt werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Dreyer, H. und *D. Nehring* (Inst. f. organ. Katalyseforsch., Rostock). **Gaschromatische Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von Mischsalzen.** (Naturwiss. **47**, 132, 1960.)

Vor die Säule des Gaschromatographen wird eine Zersetzungsapparatur geschaltet, wobei das aus der Vergleichszelle des Detektors der Wärmeleitfähigkeit austretende Schleppgas ein auf 1000° zu erwärmendes Quarzrohr durchströmt, in dessen kaltem Teile ein Porzellanschiffchen mit der Versuchssubstanz sich befindet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gadacz, H. und *L. Reimer* (Physik. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Verdampfung von Platin aus Kohleschiffchen für die elektronenmikroskopische Schrägbedampfung.** (Naturwiss. **47**, 104, 1960.)

Zur Vermeidung der Entstehung von Eigenstrukturen durch die von W-Drähten verdampften Pt-Schichten wird hier Pt in einem Schiffchen aus einem Kohlestab verdampft, der zwischen Elektroden eingespannt und in der Mitte bis zu einem dünnen Steg ausgefeilt wurde. Die Vorteile bei Schrägbeschattung werden an Tabakmosaikviren als Test belegt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hanzon, V. (Univ. of Uppsala, Dept. of Anat., Schweden). **Apparat für ununterbrochene Spülung, Entwässerung und plastische Imprägnierung elektronenmikroskopischer Präparate.** (Science Tools **6**, 18–20, 1959.)

Die Apparatur zur Behandlung der Präparate mit spülenden, entwässernden und durchtränkenden Flüssigkeiten erleichtert die Handgriffe, standardisiert sie und schließt eine Beschädigung der Objekte aus. Die Einrichtung weist außer vier magnetisch gesteuerten Ausgangsbehältern und einer Mischkammer neun speziell eingerichtete Präparatgefäße auf, die wie das Arbeiten mit der Einrichtung beschrieben werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schlötterer, H. (Physik. Lab., Mosbach). **Dünne elektrolytisch abgeschiedene Platinschichten als Abdrucke für das Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **47**, 103–104, 1960.)

Statt der von *Weil* und *Read* abgeschiedenen Ni-Schichten werden in einem technischen Bad elektrolytisch hergestellte Pt-Filme mit Schichtdicken unter 100 Å empfohlen. Die kontrastreichen Abdrucke zeichnen sich auch ohne Kohle- oder Zaponlackverstärkung durch große Stabilität und Verzerrungsarmut aus. Weiter wird die Überlagerung der Elektronenbeugungsdiagramme von Ni-Unterlage und Pt-Abdruck gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Svensson, H. und *E. Valmet* (Stockholm, Schweden). **Großskala-Dichtegradientenelektrophorese, 2. Mitt. Eine einfache Versuchstechnik zur Sicherung völlig stabiler Zonen und voller Ausnutzung der Trennungskapazität einer Dichtegradienten-Säule.** (Science Tools **6**, 13–17, 1959.)

Das Verfahren zur Zonenelektrophorese in Dichtegradienten benutzt eine Mischvorrichtung mit zwei hintereinandergeschalteten Mischkammern, deren eine die Lösungsprobe enthält. Die Durchführung in einem Arbeitsgang vermeidet Näherungsmethoden und soll besondere Übung erübrigen. Ausgangs- und Wanderungszone werden stabil gehalten. Gleichungen für geeignete Ausgangskonzentrationen und die Mischkammervolumen werden mitgeteilt. – Vgl. auch die Anwendung des Verfahrens durch *P. Fønss-Beck* und *L. Skovsted* (Die Trennung der A- und B-Ketten von Insulin I und II) in Rep. of The Steno Mem. Hosp. and The Nordisk Insulinlabor. **7**, 82–89, 90–98, 1958, sowie die Schilderung eines neuen LKB 4701 Unicord-UV-Absorptometers für Wellenlängen zwischen 2537 und 3341 Å, seine Leistungsfähigkeit und Beispiele der Brauchbarkeit in Science Tools **6**, 21–23. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Tischendorf, F. (Anat. Inst. d. Univ. Köln). **Vitalmikroskopie und terminale Strombahn. Mit besonderer Berücksichtigung der „transparent chamber"- und „quartz rod illumination"-Methode.** (Z. wiss. Mikroskop. **64**, 336–355, 1960.)

Nach kurzer Besprechung des derzeitigen Standes der Intravitalmikroskopie in der Kreislaufperipherie in ihrer nach Objekt und Fragestellung wechselnden Art mit durchfallendem und reflektiertem Licht und durch Anpassung an den Capillarkreislauf wird einerseits die Methode mit verbesserter *Clark*scher Kammer an arterio-venösen Anastomosen und andererseits die Arbeitsweise mit dem *Knisel*schen Quarzstabmikroskop am Milzkreislauf behandelt. Beide Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile und ihre Ausbaumöglichkeiten. So eignet sich ersteres besonders für Dauerbeobachtungen, Transplantationsversuche usw., letzteres ist besonders vielseitig anwendbar.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weiner, R. und *C. Schiele* (Lab. f. Elektronenmikrosk. d. Univ. Innsbruck). **Zur Elektronenmikroskopischen Präparation von Kathodenfilmen.** (Naturwiss. **47**, 130–131, 1960.)

Die sorgfältigst mit Aceton vom Elektrolyten gereinigte Kathode wird zur Erzeugung eines deckenden Filmes in 0,5% Formvar in Dichloräthylen getaucht, durch Auftragen von 1,5% Polyvinylalkohol eine Verstärkungsschicht erzeugt und der am Rande angerissene Film mit Pinzette abgezogen und mit der letzten Schicht nach unten einige Stunden auf dest. Wasser gebracht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zöttl, P. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Vitalfärbestudien mit Methylrot.** (Protoplasma **51**, 465–506, 1960.)

Spirogyra-Zellen speichern außer basischen Farbstoffen auch diesen sauren Farbstoff in molekularer Form; Krümelspeicherung von Plasma und Vakuolen entsteht durch vorkommende Gerb-

stoffe, während sich durch Zusatz von Coffeinlösungen daraus tiefrote Kugeln bilden. In Blattoberhäuten höherer Pflanzen erfolgt Speicherung diffus, tröpfchenförmig oder krümelig und sehr rasch aus stark saurem Farbbade und sehr reichlich von Gerbstoff; Schließzellen werden meist besonders rasch und stark gefärbt. Durch alkalische Pufferlösungen ist Methylrot bei allen Objekten auswaschbar, durch saure dagegen nicht. „Leere" Zellsäfte bleiben ungefärbt, mit Rhodamin B anfärbbare („volle") ebenso. Durch Unterschiede in Geschwindigkeit, Grad und Form der Anfärbung und der Festigkeit der Farbstoffbindung und durch die p_H-Schwelle der Färbung bei Anwendung von Methylrot, Rhodamin B und Methylorange lassen sich die Objekte mit „vollen" Zellsäften in verschiedene Gruppen teilen. Schließlich wurde die Anfärbung verschiedener Elaioplasten mit Methylrot und bei Asarum das Ausbleiben dieser Erscheinung bei Ölzellen dargelegt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Berry, W. R. (Enka, N. C., USA). **Eine Abklatschtechnik für das Studium von Geweben und anderen Oberflächen.** (Textile Res. J. **29**, 912–917, 1959.)

Zur Erzeugung eines Abdrucks von Geweben eignet sich ein als Silastic bezeichneter Silikonkautschuk der Dow Corning Corp., der in flüssiger Form aufgebracht wird (nachdem ein Polymerisationskatalysator zugesetzt worden ist); nach 30 Minuten kann die Hohlform abgezogen und evtl. mit dem Mikroskop betrachtet und photographiert werden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Epstein, L. I. (Dept. of Physics and Mathem., Div. of Engng., Lowell Technol. Inst., Lowell, Mass., USA). **Ein Nomogramm für die Benutzung des Vibroskops.** (Text. Res. J. **30**, 148–149, 1960.)

Es wird ein Nomogramm angegeben, das gestattet, aus der Faserlänge, aus der Schwingungsfrequenz des Vibroskops (Gerät zur Bestimmung der Fasermasse nach dem Prinzip der schwingenden Saite) und der Spannung der Faser den Fasertiter in denier (Gewicht einer 9000 m langen Faser in g) zu berechnen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

b) Analyse

Anonym (–). **Die Verwendung eines Tris-Puffers mit hohem Auflösungsvermögen bei der Serumanalyse mit der Papierelektrophorese-Apparatur LKB 3276.** (Sci. Tools **5**, 27–28, 1958.)

Bei Verwendung der von *Aronsson* u. *Grönwall* (Scand. J. Clin. Lab. Invest. **9**, 338, 1957) beschriebenen Pufferlösung (0,5 mol. Trishydroxymethylaminomethan, 0,021 mol. Äthylendiamintetraessigsäure und 0,075 mol. Borsäure; Leitvermögen 3,0 n Ω^{-1}, $p_H = 8{,}9$) in der handelsüblichen Papierelektrophorese-Apparatur LKB 3276 (LKB-Produkter Fabriksaktiebolag, Stockholm) gelingt die Auftrennung des Serums in mindestens 5 Komponenten (Albumin, α_1-, α_2-, β- und γ-Globulin), wie an den Beispielen eines normalen sowie an den Seren von an Leukämie oder Myelom Erkrankten gezeigt wird. Die Arbeitstechnik wird eingehend beschrieben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Buckley, K. A., E. J. Conway u. *H. C. Ryan* (Biochem. Lab., Coll., Univ. Dublin, Irland). **Über die Bestimmung der intrazellulären Gesamtkonzentrationen nach der kryoskopischen Methode.** (J. Physiol. **143**, 236–245, 1958.)

Zur Widerlegung der von *Brodsky* u. a. (J. gen. Physiol. **40**, 183–199, 1956) erhobenen Einwände gegen die von *Conway* u. *McCormack* entwickelte kryoskopische Extrapolationsmethode zur Bestimmung der Gesamtkonzentrationen der intrazellulär gelösten Substanzen wurden Versuche mit Leber, Nieren und Muskeln von Ratten und Nieren von Meerschweinchen durchgeführt. Dazu wurden die in flüssigem Sauerstoff eingefrorenen Präparate zu einem feinen Pulver vermahlen und nach Vermischen mit isotonischer NaCl-Lösung bzw. isotonischer Zuckerlösung (Sucrose) oder isotonischer, 0,5 g Sucrose/100 ml enthaltender NaCl-Lösung möglichst bald bei 0° zentrifugiert. Es zeigte sich, daß hierbei bereits das gesamte in den Zellen ursprünglich vorliegende säurelösliche Phosphat und der Kaliumgehalt bis zur Gleichgewichtseinstellung in die Verdünnungsflüssigkeit herausdiffundiert waren, ebenso im Falle des Zuckers der Gleichgewichtszustand zwischen dem Dispersionsmedium und den Präparatresten erreicht wurde. Die Experimente von *Brodsky* u. a. werden kritisch diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Giovannozzi, G. u. *G. Wittmer* (Lab. di Biochem. e di Genetica, Inst. Scient. Sperimentale per i Tabacchi, Roma, Italien). **Über eine Methode zur Durchführung des cytologischen Testes in Ölemulsionen.** (Tabacco **62**, 382–383, 1958.)

Zur Ermöglichung der Untersuchung der mutagen Aktivität von aus Tabaksamen extrahierten Ölen wurde eine Methode entwickelt, die die Durchführung des cytologischen Testes mit *Allium cepa* in „Öl-in-Wasser"-Emulsionen gestattet. Die Stabilisierung der Emulsionen wird durch grenzflächenaktive Substanzen erreicht, z. B. Kondensationsprodukte aus Äthylenglycol und Ölsäure.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haslam, J. u. *J. I. Hall* (Plastics Div., Imperial Chem. Industries Ltd., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Halbmikro-Bestimmung von Chlor in Polyvinylchlorid und verwandten Polymeren.** (Analyst **83**, 196–198, 1958.)

Beschreibung der quantitativen Bestimmung von Cl in Polyvinylchlorid und seinen Copolymeren im Halbmikromaßstab. Dazu werden 20 mg der Substanz im Gemisch mit 0,06 g trockener Stärke und 1,0 g Na_2O_2 in einer elektrisch beheizten kleinen Bombe zusammengeschmolzen, dann wird das Schmelzprodukt in 10 ml H_2O gelöst, das überschüssige Peroxyd verkocht, nach Abkühlen der Lösung mit HNO_3 angesäuert und das Chlorid mit $AgNO_3$-Lösung unter Verwendung eines automatischen Titrimeters titriert. Die Ergebnisse von Vergleichsanalysen nach dieser und der *Carius*-Methode sind angegeben für Polyvinylchlorid sowie Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylacetat oder Vinylidenchlorid. Anwendbarkeit der Methode ist auch für die Bestimmung von Cl in Cl- und N-enthaltenden Copolymeren gegeben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Serini, G. (Serv. Vigilanza Repressione Frodi, Lab. di Chim. Agr., Univ., Milano, Italien). **Trennung und Identifikation von als Nahrungsmittelzusätze verwendeten synthetischen Farbstoffen durch Papierchromatographie. 1. Mitt.** (Chimica [Milano] **34**, 95–96, 1958.)

Folgende Farbstoffe lassen sich in Extrakten aus Nahrungsmitteln durch radiale Papierchromatographie bei Verwendung eines Lösungsmittel-

gemisches aus Butanol, Pyridin und Wasser im Volumenverhältnis 6:4:3 nachweisen (R_f-Werte in Klammern): Brillantschwarz BN (0,26), Tatrazin (0,29), Amaranth (0,32), Victoriascharlach (0,36), Indigocarmin (0,38), Chinolingelb (0,40), Sonnenuntergangsgelb FCF (0,52), Ponceau 6 R (0,58), Azorubin (0,58), Erythrosin (0,82).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Serini, G. (Serv. Vigilanza Repressione Frodi, Lab. di Chim. Agr., Univ. Milano, Italien). **Trennung und Identifikation von als Nahrungsmittelzusätze verwendeten synthetischen Farbstoffen durch Papierchromatographie. 2. Eine neue chromatographische Methode mittels Papierstreifen.** (Chimica [Milano] **34**, 144–145, 1958.)

Durch chromatographische Trennung auf einem ca. 100 cm langen, 10 cm breiten und 7 mm dicken horizontal angeordneten Papierstreifen, dessen eines Ende in ein mit dem Lösungsmittelgemisch aus Butanol, Pyridin und Wasser (Vol.-Verhältnis 6:4:3) gefülltes Vorratsgefäß eintauchte, wurden in Nahrungsmittelextrakten die folgenden synthetischen Farbstoffe nachgewiesen (die gegenüber der Radialmethode abweichenden R_f-Werte in Klammern): Brillantschwarz BN (0,10), Tatrazin (0,14), Amaranth (0,17), Victoriascharlach (0,19), Indigocarmin (0,23), Chinolingelb (0,29), Sonnenuntergangsgelb FCF (0,39), Ponceau 6 R (0,54), Azorubin (0,50), Erythrosin (0,81).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Serini, G. u. *G. Kaderabek* (Serv. Vigilanza Repressione Frodi, Lab. di Chim. Agr., Univ. Milano, Italien). **Trennung und Identifikation von als Nahrungsmittelzusätze verwendeten synthetischen Farbstoffen. 3. Mitt.** (Chimica [Milano] **34**, 197–200, 1958.)

Zusätzlich zu den in der 2. Mitteilung genannten Farbstoffen wurden nach der gleichen chromatographischen Trennmethode die R_f-Werte (in Klammern) von „Festem Rot E" (0,46) und Patentblau V (0,56) bestimmt. Für sämtliche 12 Farbstoffe wurden die Infrarotspektren in Kaliumbromid nach Eluieren mit 1%igen Lösungen des Salzes aufgenommen (Diagramme für die Infrarot-Absorption der einzelnen Farbstoffe zwischen 2 und 16 μ sind angegeben).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Graham, D. R. u. *K. W. Stathan* (Abbey Meadow Mills, Leicester, Großbritannien). **Tryptophan in Wolle. 1. Mitt.: Bestimmung des Tryptophangehaltes der Wolle.** (Text. Res. J. **30**, 136–139, 1960.)

Der Tryptophangehalt zahlreicher keratinhaltiger Materialien der verschiedensten tierischen Provenienz wurde bestimmt, insbesondere wurde auch die Abhängigkeit des Tryptophangehaltes vom Faserdurchmesser der Wolle sowie vom Ort innerhalb der Faser (Faserwurzel, Spitze) untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stockx, J. und *R. van Parijs* (Lab. voor fysiol. Scheikunde, Univ. Gent. Belgien). **Über die Trennung und Identifizierung 2′-3′-cyklischer Nucleotide durch Papierchromatographie.** (Naturwiss. **47**, 39, 1950.)

Mit dem früher mitgeteilten Lösungssystem (ebend. **45**, 570, 1958.) stehen die verschiedenen Laufzeiten für Adenosin-, Uridin-, Cytidin- und Guanorin-2′-3′-cyclophosphat im Verhältnis 100:84:75:64.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lindlar, F. (Pathol. Inst. d. Univ. Tübingen). **Über wasserlösliche ninhydrinpositive Substanzen in einem Anionen-Austauscher.** (Naturwiss. **47**, 14, 1960.)

Das zur chromatographischen Abtrennung von Trichloressigsäure aus Aminosäuregemischen benutzte basische Amberlit IR-45 (Rohm & Haas, Philadelphia) läßt bei verschiedenster Vorbehandlung immer noch ninhydrinpositive Stoffe herauslösen, die hier nach Eindampfen mittels Hochspannungselektrophorese näher charakterisiert werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kennedy, J. (Harwell, Didcot, Berks., Großbritannien). **Über die Extraktion anorganischer Salze aus organischen Lösungsmitteln durch nichtionogene phosphorylierte Polymere.** (J. Appl. Chem. **9**, 26–31, 1959.)

Nichtionogene (d. h. vollständig veresterte) phosphorylierte Polymere, wie z. B. diejenigen vom Triallylphosphat (TAP) (bezeichnet das polymere Harz des Triallylphosphats), adsorbieren Uranylnitrat, Kobaltnitrat, Lithiumchlorid und Eisen-(III)-chlorid von Lösungen der Salze in Aceton, Aceton-Äther und Alkohol. Die Verteilungskoeffizienten zwischen TAP und Aceton sind groß ($>$ 10 bis $>$ 10^3 zugunsten des Polymeren), und Kationen wie Anionen werden gleichermaßen absorbiert.

Die Verteilung der Salze läuft wahrscheinlich in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen *Lewis*schen „Basizitäten" des Harzes und der flüssigen Phase und gemäß den Entropieänderungen in dem System, die durch die Adsorptionen hervorgerufen worden sind. Die Salze können mit Lösungsmittel von gleicher oder größerer Basizität als TAP eluiert werden, wie z. B. Tributylphosphat, Dimethylformamid oder einer Wasser-Aceton-Lösung.

Die Adsorption findet statt durch Additionsverbindungen zwischen den funktionellen Sauerstoffen des Harzes und der metallischen Komponente der Salze. Phosphinoxyd-Harze wurden nicht synthetisiert, aber die hohe Verteilung von Uranylnitrat zwischen Tributylphosphinoxyd und Wasser ist ein Anzeichen, daß ein analoges Polymer Uranylnitrat aus H_2O adsorbieren würde. Vorteile des nichtionischen Harzes sind schnelles Entfernen von Kationen und Anionen aus Lösungsmittel in einem Zug, sowie anschließende leichte Regeneration im Vergleich zu anderen Ionenaustauschern.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Kilian, H. G. u. *E. Jenckel* (Inst. f. theoret. Hüttenkde. u. physikal. Chem. d. Rhein-Westf. Hochsch., Aachen). **Schmelzen und Kristallisieren einiger Hochpolymerer nach röntgenographischen Messungen.** (Z. Elektrochem. **63**, 308–321, 1959.)

Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Teflon und Hostaflon wurden mit, nach der Reflexion an der Probe, monochromatisierten Röntgenstrahlen untersucht, Es zeigte sich, daß zur Erklärung des Schmelzverhaltens ein spontaner Zerfall der Kohärenzbereiche angenommen werden muß. Für das Kristallisationsverhalten ist die thermische Vorgeschichte der Proben entscheidend: während in einer abgeschreckten Teflonprobe die Ausbildung von Spiralen unterbleibt und bei

lateraler Kristallisation lediglich eine pseudohexagonale Ordnung festzustellen ist, liegen in hochgetemperten Proben wohlausgebildete Spiralen vor, die nach lateraler Kristallisation korkenzieherartige Schwingungen ausführen (pseudohexagonaler Zustand), dann zur Ruhe kommen (hexagonaler Zustand) und schließlich in ein dichteres Kristallgitter (monokliner Zustand) übergehen. Trotz großer chemischer Ähnlichkeit unterscheidet sich Hostaflon von Teflon in seinem Kristallisationsverhalten sehr deutlich, da hier die an Stelle der F- eingebauten größeren Cl-Atome stören und der Aufbau des Hostaflon wahrscheinlich ataktisch ist, was noch stärkere strukturelle Unregelmäßigkeit der Kettenmolekeln bedingt: Durch scharfes Abschrecken kann hier die Kristallisation völlig unterdrückt und so der Glaszustand erreicht werden. Es ist nur ein kristalliner Zustand möglich (hexagonal); die laterale Kristallisation wird erschwert, die longitudinale (Ausbildung von Spiralen) erleichtert; das Schmelzintervall ist breiter.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vincent, P. I. (Plastics Div., Imperial Chem. Industries Ltd., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Das Einengen und Kaltziehen von starren Kunststoffen.** (Polymer **1**, 7–19, 1960.)

Die Erscheinungen der Einengung und des Kaltziehens wurden theoretisch und experimentell an Polythen-Formlingen und weichmacherfreien Folien aus Polyvinylchlorid untersucht. Während früher angenommen wurde, daß diese Erscheinungen durch adiabatische Erhitzung der Proben hervorgerufen werden, lassen die nunmehrigen Ergebnisse folgendes für wahrscheinlich erachten: 1. der Modul vieler Polymeren wird durch die Spannung stark reduziert. Der dadurch eintretende Abfall der Spannung/Dehnung-Kurve führt zu einer mechanischen Instabilität und verursacht die Bildung einer Einschnürung. 2. Durch diese mechanische Instabilität wird Kaltziehen verursacht, worauf ein Härtungsprozeß unter dem Einfluß der Belastung erfolgt, der auf bestimmte Orientierung der Molekel zurückzuführen ist. 3. Das Kaltziehen wird dann verhindert, wenn dieser Härtungsprozeß ungenügend ist. Dies kann der Fall sein bei hohen Dehnungsgeschwindigkeiten, bei denen adiabatische Erhitzung entsteht oder wenn geringe Molekulargewichte vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nowak, P. (Kassel). **Beständigkeit organischer Kunststoffe.** (Elektrotechn.-Z. **A 80**, 692–698, 1959.)

In die umfangreichen Arbeiten zur Ermittlung der thermischen Beständigkeit und der Feuchtigkeitsbeständigkeit organischer Kunststoffe wird ein Einblick gegeben. Die zur Verfügung stehenden physikochemischen Prüfmethoden liefern zuverlässige Erkenntnisse, nach denen diese Werkstoffe zweckmäßig ausgewählt werden können.

F. Peters (Hagen /W.)

Oburger, W. (Wien). **Technologie der Kunststoffe für die Hochspannungstechnik** (Elektrotechn.-Z. **A 80**, 682–688, 1959.)

Dem Wunsche, Kunststoffe aus nichtpolaren Molekülen für die Isolation hoher Spannungen zu verwenden, kann nur in wenigen Fällen entsprochen werden. Daher werden auch Kunststoffe mit polaren Molekülen, zu denen die wärmehärtenden Kunststoffe, die Gießharze und manche Thermoplaste gehören, in der Hochspannungstechnik angewandt. Auf diese Weise sind Isolierungen möglich, die mit Naturstoffen nicht erzielt werden können. Der Aufbau der Moleküle der Isolierstoffe, besonders der Kunststoffe, erlaubt einige Rückschlüsse auf ihre Eigenschaften.

F. Peters (Hagen/W.)

Potthoff, K. (Stuttgart). **Prüftechnik und Prüfung der Kunststoffe für die Hochspannungstechnik.** (Elektrotechn.-Z. **A 80**, 688–692, 1959.)

Prüfverfahren für Kunststoffe dienen der Konstitutionserforschung und der Fehlstellensuche. Zu den erstgenannten gehören Messungen des Elastizitätsmoduls, der Dämpfung, der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustfaktors, zu der letztgenannten gehören Messungen von Durchschlagsspannung, Kriechstromfestigkeit und Glimmfestigkeit.

F. Peters (Hagen/W.)

b) Elastomere

Beniska, J. u. *B. Dogadkin* (Slowak. Hochsch. f. Technologie, Bratislava, ČSR u. Lomonosov-Inst., Moskau, UdSSR). **Einfluß von Aktivatoren auf die Vulkanisation. 1. Der Einfluß von Zinkoxyd auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Schwefels mit Kautschuk.** (Chemiké Zvesti **12**, 304–311, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 774–779, 1959.)

Die Wirkung des Zinkoxyds, das allgemein als Aktivator für organische Beschleuniger angesehen wird, sowie der Stearinsäure auf die Kinetik der Schwefelvulkanisation von Buna (SKB) wurden untersucht. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Zunahme an organisch gebundenem Schwefel bei reiner und bei basisch beschleunigter Schwefelvulkanisation durch Zinkoxyd nicht erhöht, bei mit Mercaptobenzothiazol (MBT) beschleunigter Schwefelvulkanisation sogar erniedrigt wird. Im letzten Fall wirkt dagegen ein Zusatz von Stearinsäure aktivierend. Einen sehr wesentlichen, in der Regel aktivierenden Einfluß auf die Kinetik der Schwefelaufnahme durch den Kautschuk hat auch der Na-Gehalt des Polymerisats. Bei Anwesenheit von ZnO wird in den Vulkanisaten immer, jedoch in unterschiedlicher Menge, Zinksulfid gebildet. Stearinsäure und Antioxydantien fördern die ZnS-Bildung. – Für die mit MBT beschleunigte Schwefelvulkanisation wird ein Reaktionsmechanismus diskutiert.

G. Kemme (Hannover)

Beniska, J. u. *B. Dogadkin* (Slowak. Hochsch. f. Technologie, Bratislava, ČSR u. Lomonosov-Inst., Moskau, UdSSR). **Einfluß von Aktivatoren auf die Vulkanisation. 2. Der Einfluß von Zinkoxyd auf die Struktur der Vulkanisate.** (Chemiké Zvesti **12**, 376–381, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 780–784, 1959.)

Im Anschluß an die vorausgehende Arbeit wurde bei mit MBT beschleunigter Schwefelvulkanisation der Einfluß von ZnO und Stearinsäure auf die Vernetzung untersucht. Zu dem Zweck wurde die Kinetik der Gleichgewichtsquellung verfolgt, und es zeigte sich, daß ZnO in Anwesenheit von Stearinsäure sowohl die Geschwindigkeit der Vernetzung als auch den Vernetzungsgrad erhöht, während in Abwesenheit von Stearinsäure der Vernetzungsgrad nicht verändert wird. Es werden drei Arten der Brückenbildung diskutiert: 1. Reaktion eines Schwefelbiradikals mit zwei Kautschukmolekülen unter Bildung polysulfidischer Vernetzungsstellen, 2. Oxydation zweier

Kautschukmercaptane, wobei Di- und Polysulfide entstehen können, 3. Schwefelabspaltung aus polysulfidischen Brücken, gefolgt von einer neuen Brückenbildung nach 1.

Während 1. und 2. durch Zinkoxyd positiv beeinflußt werden sollen, soll 3. wegen der gleichzeitig auftretenden ZnS-Bildung verzögert werden.

G. Kemme (Hannover)

Bevilacqua, E. M. (Rubber Res. Center, Wayne, N. J., USA). **Vulkanisation mit TMTD.** (Rubber Chem. Technol. **32**, 721–738, 1959.)

Untersuchungen über die Vulkanisation mit Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) in Anwesenheit von Zinkoxyd bestätigten die von *W. Scheele* u. Mitarb. gefundenen Ergebnisse, wonach die Thiuramvulkanisation als stöchiometrische Umsetzung von TMTD mit Kautschuk und Zinkoxyd gedacht werden muß. Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und diskutiert, der in wesentlichen Punkten mit jenem von *G. Bielstein* u. *W. Scheele* übereinstimmt, jedoch wie dieser einige Ergebnisse der neueren Forschung nicht erklären kann.

G. Kemme (Hannover)

Blokh, G. A., Z. P. Kormilzeva, D. B. Boguslavskiĭ, B. I. Bakharev u. *B. P. Tikhomirov.* **Diffusionsprozesse bei der Vulkanisation von Reifen.** (Kauchuk i Rezina **17**, 33–36, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 770–773, 1959.)

Die Diffusion des radioaktiven ^{35}S während der Vulkanisation wurde in Mischungen untersucht, wie sie zur Reifenherstellung Verwendung finden. Es zeigte sich, daß eine starke Diffusion zwischen den verschiedenen aufeinanderliegenden Lagen (Karkasse, Protektor, Polstergummi) stattfindet; insbesondere steigt die Schwefelkonzentration in den Grenzschichten der einzelnen Lagen stark an. Das ist nach Ansicht der Verf. die Ursache für die verschiedene Kinetik der Vulkanisation im Innern einer Lage und an den Berührungsflächen der Lagen.

G. Kemme (Hannover)

Boonstra, B. B. S. T. u. *E. M. Dannenberg* (Godfrey L. Cabot, Inc., Cambridge, Mass., USA). **Quellungsverhalten von gefüllten Vulkanisaten.** (Rubber Age, N. Y., **82**, 838–845, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 825–843, 1959.)

An gefüllten und ungefüllten Vulkanisaten aus Naturkautschuk, Buna-S (SBR 1500), Butylkautschuk, Neopren sowie Perbunan wurden Messungen der Gleichgewichtsquellung in verschiedenen Quellungsmitteln durchgeführt. Die Quellungsmessungen zeigten eine mit ansteigendem Füllstoffgehalt (Kieselsäuren, Ca-Silikat, Ruße) abnehmende Grenzgleichgewichtsquellung. Während diese Abnahme jedoch bei hellen Füllstoffen (SiO_2, Ca-Silikat) nur gering und unabhängig vom Füllstoffgehalt der Mischung ist – von 5–30% SiO_2-Gehalt ist die Quellung annähernd konstant –, wächst sie mit steigendem Rußgehalt beträchtlich, d. h. mit steigendem Rußgehalt nimmt die Quellung des Vulkanisats unabhängig vom Quellungsmittel und vom Kautschuk ab. Eine Berechnung des Vernetzungsgrades aus der Gleichgewichtsquellung ergab im Zusammenhang mit Bestimmungen des „bound-rubber"-Gehaltes, daß letzterer viel zu klein ist, um den Anstieg des Vernetzungsgrades mit zunehmendem Rußgehalt erklären zu können. Eine durch den Ruß bedingte zusätzliche Vernetzung ist daher anzunehmen.

G. Kemme (Hannover)

Gul, V. E. u. *S. A. Vilnits* (Lomonosov-Inst. f. Chem. Technol., Moskau, USSR). **Der Einfluß der Temperatur auf die Kinetik des Weiterreißens bei Vulkanisaten.** (Nauchnye Dokl. Vysshei Shkoly **2**, 365–368, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 692 bis 695, 1959.)

Kinematographische Untersuchungen an rußgefüllten Vulkanisaten aus Buna (SKB) ließen erkennen, daß die Weiterreißgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur zunächst abnimmt und dann nach Durchschreiten eines Minimums, das zwischen 0° und — 20° liegt, wieder stark ansteigt. Die Zerreißfestigkeit zeigte einen umgekehrten Verlauf (Maximum bei etwa 0°). Das Minimum der Weiterreißgeschwindigkeit (Maximum der Festigkeit) entspricht dem Übergang vom elastischen zum glasartigen Zustand (Einfriertemperatur!).

G. Kemme (Hannover)

Levitin, I. A., Yu. G. Korablev, A. E. Kornev u. *B. L. Babitskiĭ.* **Bindefestigkeit zwischen Lauffläche und Protektor bei wiederholter Deformierung.** (VKhO im D. I. Mendeleeva Conference, Dez. 1954, 173–183. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 889–897, 1959.)

Die bei Verwendung von Synthesekautschuk zur Reifenherstellung unter Fahrbedingungen beobachtete Ablösung der Lauffläche vom Protektor wurde untersucht. Probekörper aus schräg aufeinandervulkanisierten Laufflächen- und Protektormischungen auf der Basis von Buna-S (SKS) und Buna (SKB) wurden einer rollenden Beanspruchung unter definierten Bedingungen (Temp., Druck, Zeit) unterworfen. Es zeigte sich, daß die Haltbarkeit der Schichtung durch folgende Einflüsse erhöht wird: Rußzusatz zur Protektormischung, größere Dicke des Protektors, große Rauhigkeit der verbundenen Flächen, Verwendung eines Klebers aus Naturkautschuk und Ruß, erhöhte Plastizität des SKS für Laufflächen, längere Vulkanisationszeiten, höherer Schwefelzusatz bei der Laufflächenmischung in Verbindung mit Beschleunigern vom Sulfenamidtypus und eine bestimmte thermische Voralterung des SKB für Protektormischungen.

G. Kemme (Hannover)

Pavlov, N. N., E. Ya. Yaminskaya u. *B. M. Krymov* (Forschungsinst. d. Reifenind., Moskau, UdSSR). **Verwendung von Dehnungsmeßgeräten für die Untersuchung von Cord bei hohen Dehnungsgeschwindigkeiten.** (Kauchuk i Rezina **17**, 12–16, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 907–914, 1959.)

Eine neue Methode der Aufnahme von Spannung/Dehnung-Kurven bei elastischen Materialien wurde entwickelt und untersucht. Die Apparatur wird beschrieben. Von wesentlichem Einfluß auf den Charakter der an verschiedenen Cordmaterialien aufgenommenen Kurven ist die Dehnungsgeschwindigkeit. Die Zerreißarbeit nimmt mit wachsender Dehnungsgeschwindigkeit ab.

G. Kemme (Hannover)

Shatalov, V. P., T. V. Bashkatov, N. Kostiukov, E. N. Popova, T. A. Chuliukova u. *M. K. G. Krygina* (Synthesekautschuk-Werk Kirov, Voronezh, UdSSR). **Ölgestreckter Styrol-Butadien-Kautschuk SKS-30 M.** (Kauchuk i Rezina **17**, 9, 4–7, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 701–705, 1959.)

Es wird an Hand umfangreicher Untersuchungen gezeigt, daß im Gegensatz zur Theorie die technologischen Eigenschaften von mit 15% Mi-

neralöl gestrecktem Buna-S (SKS-30 M) recht gut sind, wenn Mischpolymerisate verwandt werden, die bei 50° unter Zusatz von Polymerisationsreglern hergestellt wurden. Ohne Zusatz von Reglern hergestellte und mit Öl gestreckte Polymerisate zeigen dagegen schlechte Verarbeitungseigenschaften, und die daraus hergestellten Vulkanisate haben eine geringere Zerreißfestigkeit.

G. Kemme (Hannover)

Straus, S. u. *S. L. Madorsky* (Nat. Bureau of Stand., Washington, USA). **Thermischer Abbau von Polyacrylnitril, Polybutadien und Mischpolymerisation des Butadiens mit Acrylnitril bzw. Styrol.** (J. Res. Nat. Bureau of Stand. **61**, 77–81, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 748–758, 1959.)

Die thermische Stabilität im Vakuum und die Abbauprodukte der angeführten Polymerisate wurden untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit des Polybutadiens, das annähernd nach 1. Ordnung zerfällt, ergab sich eine Aktivierungsenergie von 62 kcal/Mol, während das Butadien/Styrol-Mischpolymerisat (SBR, 76,5/23,5) keine zuverlässige Aktivierungsenergie lieferte, weil die Abbaugeschwindigkeiten uneinheitlich waren. Polybutadien ist stabiler als das Copolymer. – Polyacrylnitril und ein Butadien/Acrylnitril-Mischpolymerisat (NBR, 69/31) zeigten, wie SBR uneinheitliche, anfangs große, dann stark abfallende Abbaugeschwindigkeiten, die eine Berechnung der Aktivierungsenergien nicht gestatteten. Die Depolymerisationsprodukte wurden fraktioniert und mit einem Massenspektrometer bestimmt. – Um einen Vergleich der thermischen Stabilität aller Polymeren zu ermöglichen, wurde jeweils die Temperatur bestimmt, bei der in 35 min die Hälfte des Polymerisates in den Gaszustand übergegangen ist. Sie beträgt: bei Polybutadien 407°, bei SBR 374°, bei Polystyrol 364°, bei NBR 360° und bei Polyacrylnitril 316°.

G. Kemme (Hannover)

Uzina, R. V. u. *M. S. Dostyan.* **Bindefestigkeit an den Grenzflächen Cord-Imprägnierung-Gummieinbettung.** (Prochnost' Svyazi mezhdu Element tami Rezino-Tkanevykh Mnogosloinykh Izdelii, VKhO im D. I. Mendeleeva Conference, Dez. 1954, 98–117. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 870–888, 1959.)

Grundbestandteil aller Tauchbäder zur Imprägnierung von Cord sind Latices aus Naturkautschuk bzw. Synthesekautschuk oder synthetischen Harzen. Während eine Änderung der kolloidchemischen Eigenschaften sowohl des Latex als auch des Latexbades keinen Einfluß auf die Festigkeit der Bindung zwischen Cord und Gummi hat, ist eine große Stabilität des Latex gegen Alterung, Wärme, mechanische Einwirkungen und Zusatz weiterer Mischungskomponenten notwendig, um eine große Haftfestigkeit zu erzielen. Von wesentlicher Bedeutung sind darüber hinaus die Art und Oberflächenbeschaffenheit des Cordes, die Zusammensetzung des Latexbades und die mechanischen Eigenschaften der Latexfilme. – Eine Vergrößerung der Cordoberfläche, sei es durch Verwendung natürlicher Fasern an Stelle synthetischer Produkte oder sei es durch Zusatz von Füllstoffen (z. B. Ruß) zum Bad, erhöht die Festigkeit der Bindung zwischen dem imprägnierten Cord und Gummi. Außerdem kann eine Verstärkung der Bindung durch einen Zusatz von Mischungskomponenten mit polaren Gruppen (z. B. Phenolalkohole, synthetische Harze, Eiweiße) sowie durch Vulkanisationsbeschleuniger (z. B. Diphenylguanidin) erreicht werden, während ein Zusatz von Schwefel nicht günstig ist. Günstig wirken sich immer solche Zusätze aus, die bestimmte physikalische Eigenschaften des Latexfilmes, insbesondere hohe Moduli bei kleiner Dehnung, bedingen. – Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden zwei Mischungen zur Imprägnierung von Cord zusammengestellt und miteinander verglichen. *G. Kemme* (Hannover)

Uzina, R. V., L. S. Gromova u. *S. A. Vasil'eva.* **Methoden zur Bestimmung der Gummi-Cord-Bindefestigkeit.** (VKhO im D. I. Mendeleeva Conference, Dez. 1954, 184–195. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 898–906, 1959.)

In der Praxis gebräuchliche Methoden, die zur Bestimmung der Bindefestigkeit zwischen Cord und Gummieinbettung dienen, wurden untersucht. Alle untersuchten Methoden (fünf), die zum Teil die Bindefestigkeit einzelner Cordfäden, zum Teil die Bindefestigkeit eines Cordstreifens bestimmen, liefern voneinander abweichende Ergebnisse, welche jedoch jedes für sich in eine qualitative Beziehung zu Änderungen der Cordimprägnierung gebracht werden können. Lediglich bei zwei Methoden besteht eine Beziehung der Meßergebnisse zu der in Prüfstandsversuchen beobachteten Lebensdauer der Karkasse:

1. bei der Methode des Abziehens eines einzelnen Cordfadens vom Vulkanisat unter Druck,

2. bei der Bestimmung der Bindefestigkeit eines einvulkanisierten Cordstreifens bei dynamischer Beanspruchung (Druck- oder Scher-).

Das 2. Verfahren ist von den Autoren entwickelt worden und wird näher beschrieben. Falls nur die Zusammensetzung des Latexbades und die Technik der Cordimprägnierung beurteilt werden sollen, empfiehlt sich die Anwendung der ersten Methode.

G. Kemme (Hannover)

Cunneen, G. I., G. M. C. Higgins u. *W. F. Watson* (The British Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Cis-trans-Isomerisierung in Polyisoprenen. 5. Mitt.: Quantitative Isomerisierung von natürlichem Kautschuk, Guttapercha, Squalen, cis- und trans-3-Methylpenten-(2) und cis-Polybutadien.** (J. Polymer Sci. **40**, 1–13, 1959.)

Durch Behandlung mit Thiolsäuren, Schwefeldioxyd und verwandte Reagenzien gelang in Naturkautschuk, Guttapercha, cis- und trans-3-Methylpenten-2 und cis-Polybutadien eine cis-trans-Isomerisierung. Eine empfindliche Infrarotanalysenmethode zur Bestimmung von cis- und trans-Doppelbindungen in Polyisoprenen wurde entwickelt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H. u. *N. Nakajima* (Dept. of Chem. and Engng., Case Inst. of Techn., Cleveland, O., USA). **Eine Theorie über das thermodynamische Verhalten von Nichtelektrolytlösungen. 2. Mitt.: Die Anwendung auf das System Kautschuk-Benzol.** (J. Polymer Sci. **40**, 59–71, 1959.)

Die von *Maron* vorgeschlagene Theorie der Nichtelektrolytlösungen wurde auf die experimentellen Daten von *Gee* und *Treloar* (Trans. Far. Soc. **38**, 147, 1942) an Lösungen von Kautschuk in Benzol angewandt. Es wurde gefunden, daß die Theorie in der Lage ist, die thermodynamischen Werte in sehr befriedigender Weise unter der

Voraussetzung eines konstanten Wechselwirkungsparameters μ und einer Abhängigkeit der Mischungswärme von der Ableitung von μ und nach der Temperatur darzustellen. Weiterhin wurde unter der Annahme, daß die Mischungswärme temperaturunabhängig ist, ein Ausdruck für μ als Funktion des Volumenbruches und der Temperatur abgeleitet. Die Gleichung stimmt mit den bei 100° gemessenen Werten besser als 4% überein und zeigt, daß μ bei Temperaturen oberhalb 25° sowohl konzentrations- als auch temperaturabhängig ist. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Stivers, D. A., F. J. Honn und *L. E. Robb* (Minnesota Mining and Manufacturing Co, Chem. Div., St. Paul, Minn., USA). **Ein lösungsmittelbeständiges Fluorkohlenstoff-Elastomer.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1465–1466, 1959.)

Die Widerstandsfähigkeit von Elastomeren gegen Lösungsmittel und aggressive Flüssigkeiten, besonders bei Temperaturen über 250°, wurde interessant vor allem bei Verfahren der Luftfahrt-, Kraftfahrzeug- und in der chemischen Industrie. Ein hochbelastungsfähiges Elastomer aus linearem Fluorkohlenstoff erhält man aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen. Es ist widerstandsfähig gegen viele aggressive Medien und behält seine Belastbarkeit auch nach Erwärmung auf 365° und hat eine gute Druckfestigkeit bis 310°. Es ist leicht herzustellen auf herkömmlichen Zweiwalzenmischern und ist ebenfalls mit konventioneller Ausrüstung zu verarbeiten. Im Hinblick auf andere Eigenschaften wie Reißfestigkeit, Abrieb und Ozonfestigkeit sowie elektrische und Tieftemperatureigenschaften wird eine weite Anwendbarkeit erwartet. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Gent, A. N. u. *P. B. Lindley* (Board of the British Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Innenrisse bei Spannung in fixierten Zylindern aus Kautschuk.** (Proc. Roy. Soc. Ser. A, **249**, 195–205, 1959.)

Bei Einwirkung von bestimmten, verhältnismäßig geringen reproduzierbaren Zugspannungen wurde das plötzliche Auftreten von inneren Sprüngen in an einem Ende fixierten Zylindern von 2 cm Durchmesser und 0,056 bis 0,980 cm Dicke aus acht verschiedenen Kautschukvulkanisaten beobachtet, was sich auch durch Unstetigkeitsstellen in den Kraft/Dehnung-Diagrammen anzeigte. Dieser Effekt war abhängig von Art und Anteil der Füllstoffe, Dicke und Steifheit der Proben. Bei konstanter Dicke war er dem *Young*-Modul der einzelnen Vulkanisate weitgehend direkt proportional und weitgehend unabhängig von ihrer Stärke und Dehnbarkeit. Die theoretische Behandlung des Effektes geht von der Voraussetzung aus, daß Sprünge in den Proben dann auftreten, wenn die negative Druckkomponente der angewandten Zugspannung einen kritischen Wert erreicht. Die auf dieser Grundlage berechneten Werte werden den experimentellen Beobachtungen weitgehend gerecht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Turner, D. T. (The Brit. Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Vernetzung von Gummi unter dem Einfluß von Bestrahlung: Wasserstoffausbeute und Verzweigungen.** (Polymer **1**, 27–40, 1960.)

Gereinigter natürlicher Kautschuk wurde im Vakuum mit einem 4 MeV-Elektronenstrahl mit Dosen von der Größenordnung 10^6 bis 10^7 rad/min bestrahlt. Das dabei entwickelte Gas bestand fast ausschließlich aus Wasserstoff. Die Ausbeute an C—C-Verzweigungen wurde aus Quellungsdaten unter Berücksichtigung des ursprünglichen Molekulargewichts des Kautschuks, von Kettenspaltung und Verwicklungen bestimmt. Wurde die Bestrahlung bei — 196° durchgeführt, so nahm der Kautschuk eine intensive Färbung an, die beim Erwärmen schnell verschwand. Unter diesen Bedingungen wurde die Ausbeute an Wasserstoff zwar nur wenig verändert, doch nahm die Zahl der Verzweigungen deutlich ab. Die Wasserstoffausbeute wurde durch Bestrahlung bei Raumtemperatur bei relativ geringen Dosen (10^3 rad/min aus ^{60}Co) nicht beeinflußt, doch wurde in einigen Fällen eine höhere Ausbeute an Verzweigungen beobachtet. Die Wasserstoffausbeute ging dann deutlich zurück, wenn CCl_4 in großen Mengen zugesetzt wurde. Andere Zusätze, die eine schwache C—H-Bindung enthielten, wie z. B. Hydrochinon, bewirkten eine deutliche Steigerung der Wasserstoffausbeute. Diese Effekte werden dadurch gedeutet, daß die entsprechende zugesetzte Verbindung als Konkurrent für die Aufnahme der Wasserstoffatome in Erscheinung tritt, die sonst mit Isopreneinheiten in Reaktion treten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Pacetti, S. u. *G. Prati* (Stazione Sperimentale per la Cellulosa Carta ed Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, Centro de Studio per l'Ind. Tessile de C. N. R., Milano, Italien). **Cyanäthylierung von Baumwolle und Einfluß der Lokalisierung der Substituenten hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Mikroorganismen.** (Ann. Chimica **48**, 1070–1077, 1958.)

Wurde Baumwolle mit 1%iger oder 2,5%iger Natronlauge, die 0,05% eines anionischen Detergens enthielt, während 30 min bei 40° bzw. 20° vorbehandelt und dann bei diesen Temperaturen der Einwirkung von 3%igen bzw. 6%igen wäßrigen Lösungen von Acrylnitril während 1,5 bzw. 5 Stunden ausgesetzt, so entstand ein Produkt, bei dem Cyanäthylierung zwar nur an den empfindlichsten Stellen eingetreten war, doch war dieses genügend widerstandsfähig gegenüber Mikroorganismen. Besserer Schutz ließ sich auch nicht erreichen, wenn die Cyanäthylierung mit reinem Acrylnitril im Überschuß durchgeführt wurde, doch wurde in diesem Falle ein höherer Substitutionsgrad erreicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Prati, G. (Stazione Sperimentale per la Cellulosa Carta e Fibre Tessili, Vegetali ed Artificiali, Centro de Sudio per l'Ind. Tessile de C. N. R., Milano, Italien). **Bildung von Vinylpolymeren auf Wollfasern.** (Ann. Chimica **48**, 1057–1069, 1958.)

Entsprechend modifizierte (z. B. durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei 100°; durch Methylierung mit 5% 1-n. wäßrige Salzsäure enthaltendes Methanol während 3 Tagen bei Raumtemperatur; durch 3%ige $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit Gehalt an 2% Kaliumbitartrat während einer Stunde bei 100°; durch eine 3 g/l Formaldehyd enthaltende Lösung während 30 min bei 60°; durch Reduktion mit 0,1 n. Kaliumthioglykolat während 15–18 Stunden bei 35°–40°) Wolle wurde in einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ während 4 Stunden bei Raumtemperatur eingeweicht und anschließend bis zu 3 Stunden in eine wäßrige Emulsion aus 0,19 mol. Methylmethacrylat, 0,001 mol. H_2O_2, 0,02 mol. H_2SO_4 und 0,1% einer grenzflächenaktiven Verbindung (Kondensationsprodukt aus Polyäthylenoxyd und Octylphenol) bei 50° ± 0,5° gebracht. Außer im Falle der mit Kaliumthioglykolat reduzierten zeigten die auf diesem Wege erhaltenen polymerüberzogenen und durchtränkten Fasern gute mechanische Eigenschaften. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Es wird vermutet, daß neutrales Detergens besser in die in saurer Lösung positiv geladene Wollfaser einzudringen vermag als ein kationisches. Die durch Kaliumthioglykolat reduzierten Wollfasern werden durch die Polymerisation geschwächt, den gleichen Effekt bewirken geringe Polymerisationsgrade des Methylmethacrylat. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Bradbury, J. H. u. *J. D. Leeder* (Div. of Text. Ind., Wool Res. Labs., C.S.I.R.O., Geelong, Australien). **Schrumpfbeständigmachen von Wolle mittels Polyglycins aus der Polymerisation von Thiazolid-2,5-dion.** (Text. Res. J. **30**, 118–127, 1960.)

Polyglycin lagert sich vorwiegend auf den Schuppen ab und verbessert die Gleitung der Schuppen an der Nachbarfaser, vielleicht wird auch die Form des Schuppenquerschnitts in günstigem Sinn verändert; letzteres ließ sich jedoch nicht einwandfrei nachweisen, was in Anbetracht der nur ca. 1%igen Gewichtszunahme auch nicht verwunderlich ist. Die Bindung des Polyglycins an die Schuppen erfolgt nur mit Hilfe von Nebenvalenzkräften. Für die Durchführung des (kostspieligen) Verfahrens kommen nur organische Lösungsmittel in Frage.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bradbury, J. H. (Div. of Text. Ind., Wool Res. Labs., C.S.I.R.O., Geelong, Australien). **Die Untersuchung eines Cutikel-reichen Materials aus Wolle auf Aminosäuren.** (Text. Res. J. **30**, 128–135, 1960.)

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchung wurde durch mehr oder weniger scharfe Abtrennung der Schuppen erhalten und war um so Cutikel-reicher, je geringer die Ausbeute war. Die chromatographische Untersuchung (nach Dinitrophenylierung) ergab, daß die Cutikel mehr Prolin, vielleicht auch mehr Glycin und Cystin, dagegen weniger Asparaginsäure und Glutaminsäure als die Faser enthält. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Burgman, V. D. (Ryde, N.S.W., Australien). **Einige Auswirkungen der Ernährung des Schafs auf die mechanischen Eigenschaften der Wolle.** (Text. Res. J. **29**, 901–906, 1959.)

Bei gleichbleibender Qualität der Nahrung nimmt der Wollfaserquerschnitt mit der Nahrungsmenge zu. Dagegen ist die Last, die zu einer Dehnung um 15% erforderlich ist, sowohl bei reichlicher wie bei schlechter Ernährung streng dem Faserquerschnitt proportional, und zwar gilt dies sowohl für Merino- wie für Corriedale-Wolle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Crewther, W. G. u. *L. M. Dowling* (Parkville [Melbourne], Victoria, Australien). **Die Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure auf Wolle mit besonderer Berücksichtigung der Superkontraktion der Fasern.** (Text. Res. J. **30**, 23–36, 1960.)

Durch die Einwirkung beider Säuren (40 Gew.-%ige Salpetersäure bzw. äquivalente Salzsäure) wird die Alkalilöslichkeit und die Angreifbarkeit durch Trypsin erhöht, ebenso der Gehalt an freien Aminogruppen, während der Trypsingehalt abnimmt. Im Fall der Salpetersäure nimmt der Disulfidgehalt und Sulfhydrylgehalt ab, dagegen nimmt im Fall der Salzsäure der Disulfidgehalt zu. Läßt man auf die säurebehandelten Fasern starke Lithiumbromidlösung einwirken, so treten im sauren Gebiet deutliche Unterschiede zwischen den mit Salpeter- bzw. Salzsäure vorbehandelten Fasern erst bei etwa 6-molarer Lösung des Salzes auf. Stärker ausgeprägt sind die Unterschiede, wenn die Lithiumbromidlösung bei p_H 8 einwirkt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Feughelman, M. (Ryde, N.S.W., Australien). **Spannungsänderungen bei Benetzung und Trocknung von Wollfasern.** (Text. Res. J. **29**, 967–970, 1959.)

Gedehnte nasse Wollfasern erfahren bei Aufrechterhaltung der Dehnung eine Spannungszunahme, wenn sie getrocknet werden. Dieser Effekt erreicht bei 30% Dehnung seinen Höchst- bzw. Endwert. Er ist bei Beobachtungsdauern oberhalb 1 Minute nicht mehr zeitabhängig und wird auch von Chemikalien verhältnismäßig wenig beeinflußt. Es wird angenommen, daß Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle spielen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Graham, D. R. u. *K. W. Statham* (Abbey Meadow Mills., Leicester, Großbritannien). **Die Verfilzung von Wolle in konzentrierten Elektrolytlösungen.** (Text. Res. J. **30**, 151–152, 1960.)

Das Ausmaß der Schrumpfung scheint vor allem von der Konzentration des „freien", d. h. nicht zur Hydratbildung der benutzten Salze benötigten Wassers abzuhängen. Unter diesem Gesichtspunkt verhält sich Wolle in konzentrierter Calciumchloridlösung und Zinksulfatlösung völlig gleichartig; auch Lösungen von Alkohol in Wasser wurden untersucht. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Hobart, S. R., G. L. Drake jr. u. *J. D. Guthrie* (New Orleans, La., USA). **Präparative Herstellung und Eigenschaften partiell phosphonomethylierter Baumwolle.** (Text. Res. J. **29**, 884–889, 1959.)

Aus Baumwollcellulose mittels Chlorphosphonsäure (in Gegenwart von Natriumhydroxyd) gewonnene Phosphonmethylcellulose ist hydrophiler als Baumwollcellulose – genügenden Phosphorgehalt vorausgesetzt –, im nassen Zustand knitterechter, als Ammoniumsalz ziemlich unbrennbar und hat als Gewebe einen stärkeähnlichen Griff. Der Phosphorgehalt ist gegen alkalische Behandlung ziemlich beständig.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Howard, J. W. u. *F. A. McCord* (Natl. Cotton Counc. of Amer., Washington, D. C., USA). **Qualitätsstudien an Baumwolle. 4. Mitt. Die Wetterbeständigkeit.** (Text. Res. J. **30**, 75–117, 1960.)

Umfassende Übersicht über die Literatur unter Einbeziehung auch wirtschaftlicher Gesichtspunkte und der konkurrierenden synthetischen Fasern. Besprechung des Abbaumechanismus und der Prüfmethoden unter besonderer Berücksichtigung der Licht-, Mikroben- und Insektenbeständigkeit und der verschiedenen Verfahren zum Schutz der

Baumwolle. Die 352 Arbeiten umfassende Literaturübersicht ist nahezu lückenlos; der Referent hat nur die anscheinend durch ihre Überschrift für den vorliegenden Zweck nicht genügend gekennzeichneten Arbeiten von *B. P. Ridge* (J. Text. Inst. **44**, P. 48–P. 61, 1953) und *H. Rein* (Melliand Textilber. **30**, 299–301, 1949) vermißt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

McKelvey, J. B., B. G. Webre u. *F. Klein* (New Orleans, La., USA). **Die Reaktion von Epoxyden mit Baumwollcellulose in Gegenwart von Natriumhydroxyd.** (Text. Res. J. **29**, 918–925, 1959.)

Einige Epoxyde, deren Reaktionsfähigkeit nicht durch ungeeignete Substituenten gemindert ist, reagieren in Gegenwart von Natriumhydroxyd entweder unter Bildung einfacher Oxyäther oder unter Aufpfropfung aus dem Epoxyd gebildeter Ketten, wobei diese zufällig verteilt sind. Die Löslichkeit der Epoxyde in Wasser spielt keine Rolle, wohl aber die in der Lauge. Die Untersuchungen wurden bei 25°, 50° und 75° durchgeführt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Morris, M. A. u. *B. Wilsey* (Berkeley, Cal., USA). **Die Auswirkung von Schmutz auf den photochemischen Abbau von Baumwolle.** (Text. Res. J. **29**, 971–974, 1959.)

Geprüft wurde Schmutz, der aus der Luft stammte, solcher, der aus dem Boden stammte, und ein aus dem Boden stammendes Ligninderivat. Nur der aus der Luft stammende Schmutz wies einen schädlichen katalytischen Effekt auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Negishi, M. u. *N. Aida* (Kiryu, Japan). **Vernetzung partiell cyanäthylierter Baumwolle. 1. Mitt. Carbamidäthylierung und Behandlung mit Formaldehyd.** (Text. Res. J. **29**, 982–989, 1959.)

Das Ziel der Arbeit, welches auch bis zu einem gewissen Grad erreicht wurde, war, Cellulose statt mit Formaldehyd mittels einer längeren Brücke zu vernetzen, um so eine Verbesserung der Knitterechtheit ohne Festigkeitsverlust zu erreichen. Cyanäthylierte Cellulose wird mittels Wasserstoffperoxyd in das zugehörige Säureamid übergeführt (durch Infrarotspektrum wird bestätigt, daß dasselbe Produkt vorliegt, welches auch durch direkte Umsetzung von Cellulose mit Acrylamid erhalten wird) und die Vernetzung mit Formaldehyd bewirkt.

Als Katalysatoren werden Ammonchlorid oder Dimethylanilinhydrochlorid verwendet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Negishi, M., H. Ito u. *N. Aida* (Kiryu, Japan). **Vernetzung partiell cyanäthylierter Baumwolle. 2. Mitt.: Formaldehydbehandlung nach der Amidoxim-Bildung.** (Text. Res. J. **29**, 990–995, 1959.)

Wird cyanäthyliertes Baumwollgewebe mit Hydroxyl-aminhydrochlorid in das entsprechende Amidoxim übergeführt und dieses mittels Formaldehyd mit oder ohne Ammoniumacetat als Katalysator vernetzt, so wird die Knitterechtheit erheblich verbessert, ohne daß Reißfestigkeit und Bruchdehnung zu stark leiden; die Knickscheuerbeständigkeit nimmt dagegen ab.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Onogi, S. u. *Y. Hayashi* (Kyoto, Japan). **Eine rheologische Deutung der Hottenroth-Index-Methode bei Viskose.** (Text. Res. J. **29**, 873–879, 1959.)

Mittels einer Art *Couette*-Viskosimeter wurde die Viskosität mit steigender Zugabe von Ammonchloridlösung verfolgt. Es wird der Schluß gezogen, daß die *Hottenroth*-Methode das Volum 10%iger Ammonchlorid-Lösung ermittelt, welches zur Überführung der Viskoseprobe in den thixotropen Zustand erforderlich ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Powe, W. C. (St. Joseph, Mich., USA). **Die Natur des hartnäckig an Baumwolle haftenden Schmutzes.** (Text. Res. J. **29**, 879–884, 1959.)

Eine Prüfung mit dem Elektronenmikroskop ergibt, daß der wesentliche Anteil des der Baumwollfaser hartnäckig anhaftenden Schmutzes, der sich mit zunehmender Zahl der Wäschen anreichert und eine Vergilbung bringt, aus Lehmpartikeln besteht, in die organische Stoffe eingeschlossen sein können. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Savige, W. E. (Parkville [Melbourne] Victoria, Australien). **Die Dispergierung von Wollproteinen mit Hilfe von Thiolen in saurer Lösung.** (Text. Res. J. **30**, 1–10, 1960.)

Das Verhalten von Wolle in wäßrigen Lösungen einer Reihe von SH-Gruppen enthaltenden Verbindungen wurde untersucht, und zwar in Abhängigkeit von Temperatur, p_H, Dauer, Art und Konzentration der SH-haltigen Verbindung und Salzkonzentration. Es können große Gewichtsanteile der Wolle, u. U. die ganze Wolle aufgelöst werden, z. B. in wäßriger salzfreier Thioglykolsäure bei 60°. Phenol hemmt in niedrigen Konzentrationen die Extraktion, fördert sie aber bei hoher Konzentration; einige schwache Säuren hemmen, vermutlich tun dies auch Kationen (der Einfluß der Anionen ist schwer davon abzutrennen). Das in Lösung gegangene Keratin scheint außer der reduktiven Aufspaltung der Disulfid-Bindung keinen erheblichen chemischen Abbau zu erleiden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tripp, V. W., A. T. Moore, I. V. de Gruy u. *M. L. Rollins* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Die Lage der Reaktionszonen in chemisch behandelter Baumwollcellulose.** (Text. Res. J. **30**, 140–147, 1960.)

Die Reaktionsstellen bzw. Auswirkungen der Reaktionen lassen sich sowohl nach dem Naßaufschlagen wie nach saurer oder alkalischer hydrolytischer Behandlung, Mercerisierung, wie auch nach Imprägnierung, z. B. mit Polymethylmethacrylat, elektronenmikroskopisch erfassen, z. B. an Hand von Fragmenten aus verschiedenen Schichten der Faser oder z. B. mittels der Gestalt von Faserquerschnitten nach Herauslösen des Harzes. Untersucht wurde u. a. das Ergebnis der Einwirkung von Methylolmelaminharz und Dimethylolharnstoffharz (nach Behandlung mit Cuën-Lösung). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Watt, I. G., R. H. Kennett u. *J. F. P. James* (Ryde, N.S.W., Australien). **Das Trockengewicht von Wolle.** (Text. Res. J. **29**, 975–981, 1959.)

Das absolute Trockengewicht wird durch 10 Minuten langes Erhitzen im Vakuum auf 140–150° erhalten. Temperaturen über 160° führen auch bei kurzzeitiger Einwirkung zu gewichtsmäßig feststellbarer Schädigung. Die Aktivierungsenergie der Trocknung ist im Bereich sehr niedriger Wassergehalte besonders hoch, so daß in diesem Bereich auf Bindung des Wassers an hydrophile Gruppen geschlossen wird. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Whiteley, K. J. u. *J. B. Speakman* (Leeds, Großbritannien). **Die Plastizität von Wolle. 4. Mitt.: Die Auswirkung von Variationen in der Ernährung.** (Text. Res. J. **29**, 1010–1011, 1959.)

Von (vermutlich) eineiigen Zwillingslämmern wurde das eine gut, das andere schlecht ernährt. Von beiden wurden im Alter von 176 Tagen Wollhaare entnommen und jeweils in zwei Gruppen zerlegt, solche mit über- und solche mit unterdurchschnittlicher Länge. Bei den Gruppen mit unterdurchschnittlicher Länge zeigte sich, daß die Plastizität durch die schlechte Ernährung signifikant erhöht worden war.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Whiteley, K. J. u. *J. B. Speakman* (Leeds, Großbritannien). **Die Plastizität von Wolle. 5. Mitt.: Die Abschätzung der Wollqualität.** (Text. Res. J. **30**, 40–50, 1960.)

Es wird gezeigt, daß die Qualität der Wolle, d. h. ihre Eignung für die verschiedenen Verwendungszwecke, nicht allein an Hand der Länge und Dicke der Faser beurteilt werden darf, sondern daß bei gleichen Faserdimensionen die Plastizität durchaus verschieden sein kann. Beispielsweise können neuseeländische und südamerikanische Wollfasern bei praktisch gleicher Faserdicke und -länge und gleichen Korrelationskoeffizienten der Streuung sich sowohl in der Plastizität (um etwa 100%) und auch stark in deren Variationskoeffizienten unterscheiden. Ähnliches gilt für ausgelesene Fasern gleicher Abmessungen aus der feineren Carin-Wolle (Victoria) und aus der gröberen Pindabunnawolle (Westaustralien); die viel plastischere Carin-Wolle erzielt einen viel höheren Preis.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Diamond, W. J. u. *J. E. Grove* (Muskegon u. Battle Creek, Mich., USA). **Einfluß des Phasengleichgewichts von $Na_5P_3O_{10}$—$CaCl_2$—H_2O auf die Waschwirkung bei Baumwollgeweben.** (Text. Res. J. **29**, 863–872, 1959.)

Als Modellschmutz wurde radioaktives Zirkonphosphat benutzt (mit ^{32}P); das für die Adsorptionsstudien verwendete Dodecylbenzolsulfonsaure Natrium enthielt ^{35}S. Die Ca-Konzentration wurde zwischen 0 und 5,5 Mol/Liter variiert, die des Tripolyphosphats zwischen 0 und 3,2 Mol/Liter. Es wurde 10 Minuten gewaschen und 5 Minuten gespült und jeweils die Radioaktivität des Gewebes untersucht. Hohe Tripolyphosphatkonzentrationen verzögern die Ablagerung auf dem Gewebe und begünstigen die Spülung, insbesondere bei niedrigen Schmutzkonzentrationen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Downes, J. G. u. *G. B. McMahon* (Ryde, N.S.W., Australien). **Die Trocknung einer großen Menge hygroskopischer Fasern mittels verstärkter Luftkonvektion. Eine Bemerkung zu einigen physikalischen Gesichtspunkten.** (Text. Res. J. **29**, 1006 bis 1010, 1959.)

Zur Trocknung ist einsinnige Richtung des Luftstroms zu bevorzugen, ferner Luft mit Gleichgewichts-Wassergehalt. Abgesehen von niedrigen Wasseraufnahmen der Faser (z. B. 4%) spielt die Anfangstemperatur des Luftstroms nur eine zweitrangige Rolle. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Lund, G. V. u. *W. T. Waters* (Mobile, Ala., USA). **Die Waschbeständigkeit von Geweben aus Cellulosefasern.** (Text. Res. J. **29**, 950–960, 1959.)

Es wird unterschieden zwischen drei Arten von Schrumpfung: der durch Spannungsrelaxation der Faser bedingten, der durch Quellung der Fäden bedingten und der – besonders bei intensivem mechanischen Waschen – durch Wanderung der Fasern und Fäden im Gewebe hervorgerufenen, die ein Analogon in der Filzbildung bei Wolle hat. Letzterer Vorgang wird durch lockeren Gewebeaufbau, hohe Garndrehung und niedrigen Einzelfasertiter sowie durch große Faserlänge begünstigt, dagegen soll er dadurch eingeschränkt werden können, daß Kette und Schuß entgegengesetzte Drehung haben. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Weissbein, L. u. *G. E. Coven* (Bound Brook, N. J., USA). **Der physikalische Zustand von Direktfarbstoffen in Viskose und sein Einfluß auf die Lichtechtheit. 1. Mitt.: Eine Methode zur Ermittlung des physikalischen Zustandes von Direktfarbstoffen in Viskose.** (Text. Res. J. **30**, 58–62, 1960.)

Unter Benutzung außerordentlich dünner Viskosefilme und des Elektronenmikroskops wird gezeigt, daß die lichtechteren Farbstoffe Aggregate bilden, während die lichtunechten gleichmäßig im Film verteilt sind. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Weissbein, L. u. *G. E. Coven* (Bound Brook, N. J., USA). **Der physikalische Zustand von Direktfarbstoffen in Viskose und sein Einfluß auf die Lichtechtheit. 2. Mitt. Der Zusammenhang zwischen physikalischem Zustand von Direktfarbstoffen in Viskose und deren Lichtechtheit.** (Text. Res. J. **30**, 62–66, 1960.)

Die im 1. Teil beschriebenen Untersuchungen wurden auf weitere Farbstoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung ausgedehnt. Nur zwei von neun Farbstoffen wiesen keine Aggregation auf; diese waren auch beträchtlich lichtunechter. Bei Beurteilung der Lichtechtheit von Farbstoffen sollte daher auch die Aggregation bzw. die Gleichmäßigkeit der Verteilung berücksichtigt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Monzini, A. u. *G. Dapelli* (Stazione Sperimentale del Freddo, Milano, Italien). **Verdampfungstemperatur der gezuckerten Kondensmilch und deren Einfluß auf (die darin enthaltenen Proteine) β-Lactoglobulin, α-Lactalbumin und Immunoglobuline.** (Chimica [Milano] **34**, 201–202, 1958.)

Das papierelektrophoretische Verhalten von frischer und bei verschiedenen Temperaturen eingeengter Kondensmilch hinsichtlich der Proteinkomponenten β-Lactoglobulin, α-Lactalbumin und der Immunoglobuline wurde untersucht. Es zeigte sich, daß diese Milchproteine beim Konzentrieren im Vakuum zwischen 45° und 65° keinerlei Veränderungen (z. B. Denaturierung) erfahren. Durch Eindunsten bei höheren Temperaturen wird der Anteil der β-Lactoglobulin-Fraktion zunehmend geringer und ist nach 75°-Einengung nicht mehr nachweisbar; analog verhält sich α-Lactalbumin, während der Immunoglobulingehalt weitgehend unverändert bleibt. Bei Temperaturen > 80° fehlen sämtliche drei Proteinfraktionen in den Diagrammen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Merker, L. (Max-Planck-Inst. f. Silicatforsch., Würzburg). **Anisotropien an Silicatglas-Fasern.** (Naturwiss. 47, 105–106, 1960.)

Wie an Glasfasern aus Phosphaten und Boraten wird die Anisotropie auch an Silicatfasern, welche nach dem Düsen- und Stabziehverfahren hergestellt wurden, gemäß der Belastung des Materials beim Ziehvorgang meßbar, wenn ein Faserbündel von einigen mm Dicke in Flüssigkeit taucht. Die Anisotropiewerte steigen mit Erniedrigung der Ziehtemperaturen und Zunahme der Glasviskosität. (Weitere Befunde über Spannungen, Abklingen der Anisotropie beim Tempern und über Einfriertemperatur.) *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

15. Metallforschung

Haasen, P. (Inst. f. Metallphysik, Göttingen). **Metallkunde bei tiefen Temperaturen.** (Naturwiss. 47, 1–6, 1960.)

Der von den Anfängen vor 50 Jahren ausgehende Bericht über den durch thermische Erwärmung hervorgerufenen Platzwechsel von Atomen als Mechanismus der Diffusion leitet aus der exponentiellen Temperaturabhängigkeit die „Diffusionstemperatur" ab, die eingangs für einige Metalle aus der Aktivierungsenergie berechnet angegeben wird, und vergleicht diese mit andern Termen und mit der „tiefen Temperatur". Weiter handelt der Bericht von plastischen Dehnungen, Sprödbruchneigungen und martensitischen Scherumwandlungen, vor allem aber von Platzwechselvorgängen in Legierungen unterhalb der Diffusionstemperatur (Entmischungs- und Ordnungsvorgänge) und zieht dazu die „Theorie der Gitterfehlstellen" heran. Es wird gezeigt, wie Leerstellen in übergleichgewichtigen Konzentrationen durch Einfrieren beim Abschrecken von hohen Temperaturen, durch plastische Verformung oder bei Bestrahlung mit energiereichen Teilchen erzeugt sein können.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bollenrath, F. (Inst. f. Werkstoffkde. d. Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen). **Beobachtungen über die Struktur der Oberfläche von Titankristallen, die aus der Schmelze gewachsen sind.** (Z. Metallkde. 50, 515–520, 1959.)

Die Untersuchung der Oberflächen von Titankristalliten, die aus der Schmelze gewachsen sind, zeigt den strukturellen Zusammenhang zwischen α- und β-Phase. In Übereinstimmung damit stehen Beobachtungen des Reliefs, das sich bei einer $\alpha/\beta/\delta$-Umwandlung an eben polierten Proben bildet. Ferner bietet die Oberfläche Beispiele für Fehlorientierung bei der Kristallisation aus der Schmelze und erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus der plastischen Verformung.
F. Peters (Hagen/W.)

in der Schmitten, W., P. Haasen u. *F. Haessner* (Inst. f. Metallphys. d. Univ. Göttingen). **Untersuchung der Korngrenzenwanderung in Aluminium-Bikristallen.** (Z. Metallkde. 51, 81–84, 1960.)

Die Aktivierungsenergie der Korngrenzenwanderung wurde an einkristallinen Aluminiumdrähten zu 23 kcal/Mol, an polykristallinen Drähten zu 44 kcal/Mol bestimmt. Dieses Ergebnis bestätigt ein Modell für die Korngrößenwanderung, wonach die obere Grenze für die Aktivierungsenergie der Korngrenzenwanderung durch die Gitterselbstdiffusion, eine untere durch diejenige der Korngrenzenselbstdiffusion gegeben ist. Die Abhängigkeit der Korngrenzenwanderungsgeschwindigkeit von der Probendicke wird erörtert. *F. Peters* (Hagen/W.)

Koch, M. (Darmstadt). **Das Gefügebild von Nitrierzonen im Licht- und Elektronenmikroskop.** (Metalloberfläche 13, 242–245, 1959.)

Der Aufbau und die Eigenschaften von Nitrierschichten werden außer von den Nitrierbedingungen und der Zusammensetzung der Stähle sehr stark von deren Grundgefüge bestimmt. Zur Erweiterung der bisher vorliegenden, nicht sehr weitgehenden Erfahrungen und zur Analyse des Aufbaues von Nitrierschichten werden metallographische Untersuchungen im Licht- und Elektronenmikroskop herangezogen.
F. Peters (Hagen/W.)

Kochendörfer, A. (Max-Planck-Inst. f. Eisenforschg., Düsseldorf). **Die Festigkeits- und Formänderungseigenschaften der Metalle bei tiefen Temperaturen.** (Z. Metallkde. 51, 81–84, 1960.)

Die Temperaturabhängigkeit von Fließgrenze, Verfestigung und Reißspannung der Metalle wird im Zusammenhang mit ihrer Struktur und ihrem Gefüge beschrieben und qualitativ gedeutet. Die für das Auftreten des Sprödbruchs maßgebenden Faktoren werden erörtert und neuere Untersuchungen mitgeteilt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Patterson, W. u. *R. Kümmerle* (Gießerei-Inst. der T. H. Aachen). **Über das Fließ- u. Formfüllungsvermögen der Metalle.** (Gießerei 46, 897-904, 1959.)

Die Vergießbarkeit von Metallen wurde mittels Gießspiralen durch das Fließvermögen und das Formfüllungsvermögen gekennzeichnet. Beide Eigenschaften zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten. Untersuchungen zeigten, daß neben den bereits bekannten Einflußgrößen vor allem der Wärmeinhalt dafür bestimmend ist, wie groß die Auslauflänge der Gießspiralen verschiedener Legierungen ist. Das Formfüllungsvermögen wird dagegen vermutlich durch 1. Oberflächenspannung, 2. Erstarrungsverhalten und 3. Abkühlungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflußt. Zur Prüfung des Formfüllungsvermögens wird ein neuartiges Verfahren vorgeschlagen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Reininger, H., (Lichtenhainer Mühle). **Das Flammspritzen von Metallen.** (Metall 2, 115–125, 1960.)

Auf Grund von 42 Schrifttumsnachweisen wird ein Überblick gegeben über: Technische Hilfsmittel des Metall-Flammspritzverfahrens – Haftgrundvorbehandlung – Gefüge und Eigenschaften der Spritzschichten – Nachbehandlung der Spritzschichten – Spritzlöt- und -schweißverfahren – Rostschutzüberzüge – Korrosionsschutzüberzüge – Verzunderungsschutz – Flammgespritzte Lager – Reparaturen und Fertigung – Prüfung der Spritzschichten. *F. Peters* (Hagen/W.)

Ross, T. K., E. L. Smith u. *R. E. Mansford.* **Korrosionsschutz von Stahl durch gespritzte Zink- u. Aluminiumüberzüge.** (Werkstoffe u. Korrosion 9, 755–760, 1958.)

Das seit etwa 1922 praktisch angewandte Metallspritzen findet eine vielseitige Verwendung, insbes. zum Korrosionsschutz von Stahl. Hierbei werden vorwiegend die niedrig-schmelzenden Metalle Zink und Aluminium als Spritzmetalle verwendet. Sie lassen sich sowohl im Pulver- als auch im Drahtverfahren verarbeiten. Die so erzielten Überzüge sind in ihren physikalischen Merkmalen deutlich verschieden. Unter Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen werden die Eigenschaften derartiger Zink- und Aluminiumüberzüge eingehend behandelt. Unter geeigneten Bedingungen bieten sie unter Wasser und in der Atmosphäre einen wirksamen Schutz für Weichstahl. Hierfür dürfte neben einem kathodischen Schutz des Grundmetalls vorwiegend die Blockierung der Poren im Metallüberzug durch Korrosionsprodukte maßgebend sein. Beim Aluminium dürfte auch der absorbierende amphotere Hydroxydfilm auf dem Metall an chemischen Reaktionen teilnehmen.

F. Peters (Hagen/W.)

Schüller, H.-J. u. *P. Schwaab* (Forschungsinst. d. Mannesmann AG., Duisburg). **Elektronenoptische Untersuchungen über die Sigma-Phase an den Systemen Chrom/Eisen und Chrom/Nickel.** (Z. Metallkde. **51**, 81–84, 1960.)

Aufgedampfte Metallschichten aus Eisen-Chrom- und Nickel-Chrom-Legierungen wurden im Elektronenmikroskop mit Elektronenbeugung untersucht. Bei beiden Legierungen konnte die Sigma-Phase nachgewiesen werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Spähn, H. (Darmstadt). **Der Einfluß von Netzmitteln auf die Härte galvanisch abgeschiedener Nickelschichten.** (Metalloberfläche **13**, 259–264, 1959.)

Nickelniederschläge aus einem *Watts*bad werden durch Kleinlast-Härte-Messungen untersucht. Anionaktive Netzmittel wie die Alkoholsulfate erniedrigen die Härte, nichtionogene wie Alkylpolyglykoläther erhöhen sie. Phosphatische Alkylpolyglykoläther ergeben unbrauchbare Niederschläge.

F. Peters (Hagen/W.)

Wiegand, H., u. *K. H. Kloos* (Darmstadt). **Einfluß der Oberflächengrenzschicht auf das Reibungsverhalten austenitischer Werkstoffe bei der Kaltumformung im Tiefziehverfahren.** (Metalloberfläche **13**, 229–233, 1959.)

Die Instabilität austenitischer Werkstoffe gegenüber plastischen Verformungen konnte zur Beurteilung des Mischreibungsverhaltens verschiedener Schmiermittel beim Tiefziehverfahren ausgenutzt werden. Durch die röntgenographische Registrierung der in der Grenzschicht auftretenden martensitischen α-Phase wurde nachgewiesen, daß sich in der äußeren Grenzschicht im Bereich der mikrogeometrischen Oberflächenzonen infolge der Reibungskräfte Gleitvorgänge abspielen, die sich den Gleitungen im plastifizierten Werkstoff überlagern. Aus der Messung der γ/α-Verteilung in der Grenzschicht konnte das wesentlich günstigere Reibungsverhalten chemischer Umwandlungsüberzüge (Oxalatschichten) gegenüber festen organischen Seifenverbindungen nachgewiesen werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Wlodawer, R. (Winterthur, Schweiz). **Zur Frage der Nadelstichporosität bei Stahlguß.** (Gießerei **47**, 1–7, 1960.)

Die Vielzahl einander widersprechender Theorien über Nadelstichporen war der Anlaß zu Versuchen, deren Auswertung zeigte, daß derartige Poren in den meisten Fällen auf örtlich auftretende Oxydation des Stahles in der Form zurückzuführen sind. Auch Schlacke kommt als Porenursache in Frage. Die dabei entstehenden Gasblasen unterscheiden sich wesentlich von Nadelstichporen, die durch Oxydation des Stahles verursacht werden. Wasserstoff als Porenursache kommt nur bei groben Fehlern der Schmelzführung in Frage. Die dabei entstehenden Poren durchsetzen alle Stücke einer Schmelze. Wasserdampf als Porenursache scheidet aus. *F. Peters* (Hagen/W.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Wildschut, A. J. (Den Haag, Niederlande). **Erfahrungen mit amingehärteten Epoxydharz-Anstrichen in Industrie und Schiffahrt.** (Werkstoffe u. Korrosion **9**, 741–746, 1958.)

Amingehärtete Epoxydharz-Anstriche haben für den Korrosionsschutz technischer Anlagen eine schnell wachsende Bedeutung gewonnen. Eingehende Versuche und Anwendungen in der Praxis erwiesen die erfolgreiche Verwendung dieser Anstriche zum Schutz von Metallen und Beton gegen die Einwirkung von Ölprodukten, Seewasser, ätzende Lösungen, verschiedene Säuren und Säureverbindungen. Die Vorbereitung der Oberfläche ist dabei von großer Bedeutung.

F. Peters (Hagen/W.)

van Oeteren, K. A. (Mülheim, Ruhr). **Pigmente für Rostschutzanstrichmittel** (Metalloberfl. **14**, 18–20, 1960.)

Die für den Rostschutz durch Anstriche gebräuchlichsten Pigmente wie Bleimennige, Bleicyanamid für den Grundanstrich, Bleiweiß, Zinkoxyd und Eisenglimmer für Deckanstriche sowie verschiedene Chromate werden hinsichtlich ihrer Seifenbildung, Alkalität und passivierenden Wirkung besprochen. *F. Peters* (Hagen/W.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Snell, F. D. u. *C. T. Snell* (Foster D. Snell, Inc., New York, N. Y., USA). **Synthetische Waschmittel und grenzflächenaktive Substanzen.** (J. Chem. Educ. **35**, 271–278, 1958.)

Übersichtsarbeit über den gegenwärtigen Entwicklungsstand der synthetischen Waschmittel, besonders in den USA. Im einzelnen werden behandelt: Struktur, „Anionenseifen", Alkylsulfate, neutrale Detergentien, „Kationenseifen", physikalische Eigenschaften der Lösungen, Bestimmung des Waschvermögens, Handelsformen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

NEUERSCHEINUNGEN 1960

LEHRBÜCHER UND PRAKTIKA

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie
Von H. Ulich †
12./13. Auflage von W. Jost-Göttingen
XVI, 420 Seiten mit 113 Abb. und 63 Tab. 1960. Ganzleinen DM 18,—

Einführung in die Stöchiometrie
Von P. Nylén-Stockholm und N. Wigren-Linköping
8./9. Auflage. XI, 239 Seiten mit 580 Aufgaben und Lösungen. 1960. Kartoniert DM 20,—

CHEMIE

Destillation im Laboratorium
Extraktive und azeotrope Destillation
Von H. Röck-Trostberg/Obb.
(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 5)
XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kartoniert DM 26,—

Das Licht im Grundsystem des Kohlenhydratstoffwechsels
Ein Beitrag zur Chemie des angeregten Wasserstoffs
Von R. Schenck-Aachen
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 67)
Etwa XIII, 135 Seiten mit 19 Abb. und 17 Tab. 1960. Ganzleinen ca. DM 42,—

Anorganische Dispersoide
Ergänzt durch Referate über ausgewählte Biokolloide
(Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Band 19)
Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 169
IV, 180 Seiten mit 209 Abb. und 27 Tab. 1960. Kartoniert DM 26,—

PHYSIK

Einführung in die Halbleiterphysik
Von H. Müser-Frankfurt a. M.
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 68)
XVI, 237 Seiten mit 35 Abb. und 2 Tab. 1960. Ganzleinen DM 43,—

TECHNOLOGIE

Strahlenkonservierung und Kontamination von Lebensmitteln
Von J. Kuprianoff-Karlsruhe und K. Lang-Mainz
(Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 3)
XVI, 297 Seiten mit 35 Abb., 1 Schema und 145 Tab. 1960. Ganzleinen DM 64,—

Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltsmäßige Verarbeitung
Vorträge und Diskussionen des 3. Symposions zu München 1959 unter der Leitung und mit einem Vorwort von K. Lang-Mainz
(Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, Band 5)
XI, 244 Seiten mit 40 Abb., 1 Schema und 52 Tab. 1960. Kartoniert DM 45,—

BIOLOGIE

Grundlagen der Insektenpathologie
Viren-, Rikettsien- und Bakterien-Infektionen
Von A. Krieg-Darmstadt
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 69)
VIII, 304 Seiten mit 33 Abb., 3 Schemata und 6 Tab. 1960. Ganzleinen ca. DM 62,—

IMMUNOLOGIE

Immunohämatologie
Von F. Scheiffahrt-Erlangen
(Fortschritte der Immunitätsforschung, Band 3)
Etwa XII, 160 Seiten mit 36 Abb. 1960. Kartoniert ca. DM 34,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

30 Oct 1960
FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany